

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-300844

(43)Date of publication of application : 19.11.1996

(51)Int.CI.	B41N 3/00 G03F 7/00 G03F 7/004 G03F 7/023 G03F 7/11
(21)Application number : 07-131051	(71)Applicant : KONICA CORP MITSUBISHI CHEM CORP
(22)Date of filing : 01.05.1995	(72)Inventor : TAKAGI KOJI SUGI YASUHISA MATSUBARA SHINICHI

**(54) SUPPORT FOR PLANOGRAPHIC PLATE, PRODUCTION THEREOF AND
PHOTOSENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a support for a planographic printing plate reconciled in both of the hardness to contaminate and printing durability of a non-image line part and good in tone reproducibility and to provide a photosensitive planographic printing plate.

CONSTITUTION: In a support for a planographic printing plate obtained from an aluminum plate to which surface roughening treatment and anodic oxidation treatment are applied, recessed parts with a length of 30-50 μ m and a width of 5-15 μ m are provided to the roughened surface of the support at an interval of 100-200 μ m in a number of 2.5×10^3 - 10×10^3 /cm².

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-300844

(43)公開日 平成8年(1996)11月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 41 N 3/00			B 41 N 3/00	
G 03 F 7/00	5 0 3		G 03 F 7/00	5 0 3
7/004	5 0 6		7/004	5 0 6
7/023			7/023	
7/11	5 0 3		7/11	5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数13 FD (全29頁)

(21)出願番号	特願平7-131051	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日	平成7年(1995)5月1日	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
		(72)発明者	高木 宏司 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
		(72)発明者	杉 泰久 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
		(74)代理人	弁理士 坂口 信昭

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 平版印刷版用支持体及びその製造方法並びに感光性平版印刷版

(57)【要約】

【目的】本発明は、非画線部の汚れ難さと耐刷力が両立し、調子再現性が良好である平版印刷版用支持体及びその製造方法並びに感光性平版印刷版を提供する。

【構成】本発明は、粗面化、陽極酸化処理を施されたアルミニウム板から得られる平版印刷版用支持体において、該粗面に、長さ30～50μm、幅5～15μmの凹部を100～200μmの間隔で、 2.5×10^3 ～ 1.0×10^4 個/ cm^2 有することを特徴とする平版印刷版用支持体及びその製造方法、並びに前記支持体上に感光性組成物を含む感光層を塗設してなる感光性平版印刷版である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】粗面化、陽極酸化処理を施されたアルミニウム板から得られる平版印刷版用支持体において、該粗面に、長さ30～50μm、幅5～15μmの凹部を100～200μmの間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 個/cm²有することを特徴とする平版印刷版用支持体。

【請求項2】長さ30～50μm、幅5～15μmの凹部の深さが3～6μmであることを特徴とする請求項1記載の平版印刷版用支持体。

【請求項3】請求項1又は2の凹部を機械的粗面化により形成させた後、硝酸系電解液中で電気化学的に粗面化を行うことを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

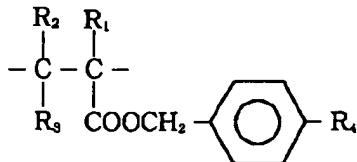
【請求項4】粗面化、陽極酸化処理を施されたアルミニウム板から得られる平版印刷版用支持体において、該粗面が、直径5～12μmの第一次ピットと、直径600～1200nmの第二次ピットを有することを特徴とする平版印刷版用支持体。

【請求項5】直径5～12μmの第一次ピットを、塩酸系電解液中で、直径600～1200nmの第二次ピットを硝酸系電解液中でそれぞれ電気化学的粗面化により形成することを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の平版印刷版用支持体上に、感光性組成物を含む感光層を塗設して成る感光性平版印刷版。

【請求項7】粗面化、陽極酸化処理を施されたアルミニウム板に感光性組成物を含む感光層を塗設して成る感光性平版印刷版において、粗面化により形成されるピットの平均直径が600～1000nmであり、前記感光性組成物がo-キノンジアジド化合物と下記一般式[I]で表される構造単位を含む重合体とを含有することを特徴とする感光性平版印刷版。

【化1】一般式[I]



式中、R₁～R₄は水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。

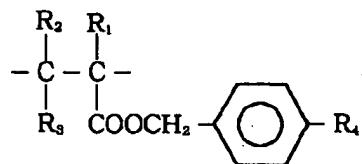
【請求項8】粗面化、陽極酸化処理を施されたアルミニウム板に感光性組成物を含む感光層を塗設して成る感光性平版印刷版において、粗面化により形成されるピットの平均直径が600～1000nmであり、前記感光性組成物がo-キノンジアジド化合物と包接化合物とを含有することを特徴とする感光性平版印刷版。

【請求項9】粗面化、陽極酸化処理を施されたアルミニウム板に感光性組成物を含む感光層を塗設して成る感光性平版印刷版において、粗面化により形成されるピットの平均直径が600～1000nmであり、前記感光性組成物がo-キノンジアジド化合物と紫外線吸収染料とを含有することを特徴とする感光性平版印刷版。

【請求項10】粗面化、陽極酸化処理を施されたアルミニウム板に感光性組成物を含む感光層を塗設して成る感光性平版印刷版において、粗面化により形成されるピットの平均直径が600～1000nmであり、前記感光性組成物がo-キノンジアジド化合物と下記一般式

[I]で表される構造単位を含む重合体と包接化合物と紫外線吸収染料とを含有することを特徴とする感光性平版印刷版。

【化2】一般式[I]



式中、R₁～R₄は水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。

【請求項11】前記包接化合物が、シクロデキストリン、シクロデキストリン誘導体から選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする請求項8又は10記載の感光性平版印刷版。

【請求項12】前記紫外線吸収染料が、300～600nmの光に光学的に不活性であり、かつ吸収波長が420～520nmの間に吸光度0.1以上の吸収極大が存在し、かつ該吸収極大の最大値が吸収波長400nmにおける吸光度の値の2倍以上であることを特徴とする請求項9又は10記載の感光性平版印刷版。

【請求項13】前記感光性組成物を溶解する溶剤中に、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルエチルケトン、乳酸メチル、ジエチルカルビトールより選ばれた少なくとも一つを含有することを特徴とする請求項7～12の何れかに記載の感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は平版印刷版用支持体及びその製造方法並びに感光性平版印刷版に関するものであり、特に、非画線部の汚れ難さと耐刷力が両立し、調子再現性が良好である平版印刷版用支持体及びその製造方法並びに感光性平版印刷版に関するものである。

【0002】

【発明の背景】従来、感光性平版印刷版に用いられる支持体としては、印刷適性の面から親水性、保水性、感光層との接着性等に優れたものが要求され、このような観

点から通常粗面化・陽極酸化処理されたアルミニウム板を親水化処理した支持体が用いられている。

【0003】

【従来技術】米国特許第4,301,229号には、ピット径の累積度数分布と中心線平均粗さを規定した技術が開示され、米国特許第3,861,917号には、粗面の深さを規定した技術が開示され、カナダ特許第955,449号には、粗面の山の高さと直径を規定した技術が開示され、ドイツ特許第1,813,443号には、粗面の高低差を規定した技術が開示され、特開昭55-132294号には、平均深さを規定した技術が開示され、特開平5-24376号には、ピット径と径に垂直な方向の最大深さを規定した技術が開示されている。

【0004】

【発明の目的】本発明の目的は、非画線部の汚れ難さと耐刷力が両立し、調子再現性の優れた平版印刷版用支持体及びその製造方法並びに感光性平版印刷版を提供することである。

【0005】

【発明の構成】本発明の上記目的は、

1. 粗面化・陽極酸化処理を施されたアルミニウム板から得られる平版印刷版用支持体において、該粗面に、長さ30～50μm、幅5～15μmの凹部を100～200μmの間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 個/cm²有することを特徴とする平版印刷版用支持体、

【0006】2. 長さ30～50μm、幅5～15μmの凹部の深さが3～6μmであることを特徴とする前記1記載の平版印刷版用支持体、

【0007】3. 前記1又は2の凹部を機械的粗面化により形成させた後、硝酸系電解液中で電気化学的に粗面化を行うことを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法、

【0008】4. 粗面化・陽極酸化処理を施されたアルミニウム板から得られる平版印刷版用支持体において、該粗面が、直径5～12μmの第一次ピットと、直径600～1200nmの第二次ピットを有することを特徴とする平版印刷版用支持体、

【0009】5. 直径5～12μmの第一次ピットを、塩酸系電解液中で、直径600～1200nmの第二次ピットを硝酸系電解液中でそれぞれ電気化学的粗面化により形成することを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法、

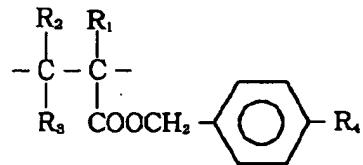
【0010】6. 前記1～5のいずれかに記載の平版印刷版用支持体上に、感光性組成物を含む感光層を塗設して成る感光性平版印刷版、

【0011】7. 粗面化・陽極酸化処理を施されたアルミニウム板に感光性組成物を含む感光層を塗設して成る感光性平版印刷版において、粗面化により形成されるピットの平均直径が600～1000nmであり、前記感

光性組成物がo-キノンジアジド化合物と下記一般式[I]で表される構造単位を含む重合体とを含有することを特徴とする感光性平版印刷版、

【0012】

【化3】 一般式 [I]



式中、R₁～R₄は水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。

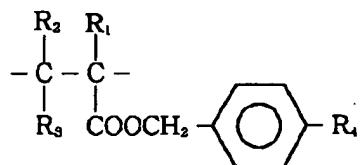
【0013】8. 粗面化・陽極酸化処理を施されたアルミニウム板に感光性組成物を含む感光層を塗設して成る感光性平版印刷版において、粗面化により形成されるピットの平均直径が600～1000nmであり、前記感光性組成物がo-キノンジアジド化合物と包接化合物とを含有することを特徴とする感光性平版印刷版、

【0014】9. 粗面化・陽極酸化処理を施されたアルミニウム板に感光性組成物を含む感光層を塗設して成る感光性平版印刷版において、粗面化により形成されるピットの平均直径が600～1000nmであり、前記感光性組成物がo-キノンジアジド化合物と紫外線吸収染料とを含有することを特徴とする感光性平版印刷版、

【0015】10. 粗面化・陽極酸化処理を施されたアルミニウム板に感光性組成物を含む感光層を塗設して成る感光性平版印刷版において、粗面化により形成されるピットの平均直径が600～1000nmであり、前記感光性組成物がo-キノンジアジド化合物と下記一般式[I]で表される構造単位を含む重合体と包接化合物と紫外線吸収染料とを含有することを特徴とする感光性平版印刷版、

【0016】

【化4】 一般式 [I]



式中、R₁～R₄は水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。

【0017】11. 前記包接化合物が、シクロデキストリン、シクロデキストリン誘導体から選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする前記8又は10記載の感光性平版印刷版、

【0018】12. 前記紫外線吸収染料が、300～6

0.0 nm の光に光学的に不活性であり、かつ吸収波長が 420 ~ 520 nm の間に吸光度 0.1 以上の吸収極大が存在し、かつ該吸収極大の最大値が吸収波長 400 nm における吸光度の値の 2 倍以上であることを特徴とする前記 9 又は 10 記載の感光性平版印刷版、

【0019】13. 前記感光性組成物を溶解する溶剤中に、プロピレンジコールモノメチルエーテル、メチルエチルケトン、乳酸メチル、ジエチルカルピトールより選ばれた少なくとも一つを含有することを特徴とする前記 7 ~ 12 の何れかに記載の感光性平版印刷版、の各々により達成される。

【0020】

【作用】従来、感光性平版印刷版に用いられる支持体としては、印刷適性の面から親水性、保水性、感光層との接着性に優れたものが要求され、このような観点から通常表面を砂目立てといわれる粗面化処理を施されたアルミニウム板が用いられている。粗面化処理は、ボール研磨、ブラシ研磨、ブラスト研磨、バフ研磨、ホーニング研磨等の機械的粗面化法、また塩酸、硝酸等の酸性電解液中で交流あるいは直流によって支持体表面を電解処理する電気化学的粗面化法等が知られている。このような方法で砂目立て処理したアルミニウム板は、そのままで比較的柔らかく、摩耗しやすいので、次いで陽極酸化処理を施して酸化皮膜が形成される。このように処理されたアルミニウム板の表面は硬く、耐摩耗性に優れている。

【0021】しかし、このような処理を施されたアルミニウム板からなる感光性平版印刷版でも様々な印刷条件下では、非画線部の汚れ、耐刷性を満足させるには不十分である。このような問題を解決するために、非画線部の汚れを改善するためには、陽極酸化処理の後に親水化処理が施される。特開昭 56-21126 号では親水性樹脂と水溶性塩からなる下塗層を設ける方法、特開昭 64-14090 号ではカルボン酸塩からなる下塗層を設ける方法、特開昭 63-130391 号では少なくとも 1 つのアミノ基と、カルボキシル基及びスルホ基から選ばれた少なくとも 1 つの基とを有する化合物の無機酸塩及び有機酸塩から選ばれた少なくとも 1 つからなる親水層を設ける方法、特開昭 63-165183 号では少なくとも 1 つのアミノ基と、ホスホン基又はホスホン基の塩を含む親水層を設ける方法、等が提案されているがこれらの親水化処理を施すだけでは耐刷性を劣化させることなく汚れ難さを改善するには不十分であった。また、印刷時に検討合わせや休憩等でしばらく印刷機を停止した後、印刷再開時に発生する微点状の汚れは改善されなかつた。さらに、粗面形状では、米国特許第 4,301,229 号ではピット径の累積度分布と中心線平均粗さを規定、米国特許第 3,861,917 号では粗面の深さを規定、カナダ特許第 955,449 号では粗面の山の高さと直径を規定、ドイツ特許第 1,813,44

3 号では粗面の高低差を規定、特開昭 55-13229 号では平均深さを規定、特開昭 5-24376 号ではピット径と径に垂直な方向の最大深さを規定、等が提案されているが、これらの形状でも耐刷性と非画線部の汚れ難さ、特に印刷再開時の微点状の汚れには不十分であった。

【0022】本発明は、粗面形状で印刷時に供給される湿し水の広がり易さ、また、印刷停止時の湿し水の均一な蒸発しやすさを改善することを見いたした。本発明の目的である、耐刷性を劣化させることなく、非画線部の汚れ難さ、特に印刷停止後の微点状の汚れの発生しにくさ、かつ調子再現性の優れた感光性平版印刷版は本発明によって達成された。

【0023】

【発明の具体的説明】以下に本発明を更に詳細に説明する。

(支持体) 本発明に使用されるアルミニウム支持体には、純アルミニウムおよびアルミニウム合金よりなる支持体が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えば珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。

【0024】アルミニウム支持体は、粗面化に先立ってアルミニウム表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケロシン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。また、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。

【0025】脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。

【0026】本発明では次に粗面化処理を行う。請求項 1 (~3 及び 6) に示す第 1 の発明では、長さ 30 ~ 50 μm、幅 5 ~ 15 μm の凹部が 100 ~ 200 μm の間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 個/cm² 有するものとされる。これらの凹部は小さすぎると湿し水が均一に蒸発しにくくなり、大きすぎると湿し水が均一に広がり難くなる。間隔、個数も同様に疎らであると湿し水が均一に蒸発しにくくなり、密すぎると湿し水が均一に広がり難くなる。これらの凹部は深さが 3 ~ 6 μm が好ましい。浅すぎると湿し水が均一に蒸発しにくくなり、深すぎると湿し水が均一に広がり難くなる。

【0027】これらの凹部は機械的粗面化法により形成

することができる。機械的粗面化法は特に限定されないがブラシ研磨、ホーニング研磨が好ましい。ブラシ研磨では、例えば線径5~15 μm、間隔100~200 μmのブラシ毛を植毛したロールブラシを回転し、支持体表面に押しつけて粗面化を行う。ホーニング研磨では、例えば粒径5~15 μmのAl₂O₃の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜め角度から衝突させて粗面化を行う。また、あらかじめ長さ30~50 μm、幅5~15 μmの粒子を100~200 μmの間隔で、2.5×10³~10×10³個/cm²有するように塗布されたシートを支持体表面に張り合わせ、圧力をかけて粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。

【0028】機械的に粗面化された支持体は、次いで電気化学的に粗面化されるが、その前に、機械的粗面化された支持体の表面に食い込んだ研磨剤、アルミニウム屑等を取り除くため、酸またはアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が含まれ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が含まれる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。上記をアルカリの水溶液で浸漬処理を行った場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが望ましい。

【0029】引き続いて酸性電解液中で電気化学的に粗面化を行う。酸性電解液は通常電気化学的粗面化法に用いられるものが使用できるが、特に硝酸系電解液を用いるのが好ましい。電気化学的粗面化方法については、例えば、特公昭48-28123号公報、英国特許第896,563号明細書、特開昭53-67507号公報に記載されている方法を用いることができる。

【0030】電気化学的粗面化において印加される電圧は、1~50ボルトが好ましく、2~30ボルトが更に好ましい。電流密度は、10~150 A/dm²が好ましく、20~100 A/dm²が更に好ましい。電気量は、100~20000 c/dm²、好ましくは100~10000 c/dm²、より好ましくは200~5000 c/dm²である。温度は、10~50 °Cが好ましく、15~45 °Cが更に好ましい。硝酸濃度は0.1~5重量%が好ましい。電解液には、必要に応じて硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、燐酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、蔥酸等を加えることができる。

【0031】請求項4及び5(並びに6)に示す第2の発明では、直径5~12 μmの第一次ピットと、直径600~1200 nmの第二次ピットを有するものとされる。これらのピットは酸性電解液中の電気化学的粗面化方法を2段階で行うことにより形成できる。酸性電解液中の電気化学的粗面化法は上述の方法を用いること

ができるが、直径5~12 μmの第一次ピットの形成は塩酸系電解液を用いて、直径600~1200 nmの第二次ピットの形成は硝酸系電解液を用いて電気化学的に粗面化を行うのが好ましい。

【0032】塩酸系電解液を用いての電気化学的粗面化において印加される電圧は、1~50ボルトが好ましく、2~30ボルトが更に好ましい。電流密度は、10~200 A/dm²が好ましく、50~150 A/dm²が更に好ましい。電気量は、100~20000 c/dm²が好ましく、100~10000 c/dm²が更に好ましい。温度は、10~50 °Cが好ましく、15~45 °Cが更に好ましい。塩酸濃度は0.1~5重量%が好ましい。電解液には、必要に応じて硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、燐酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、蔥酸等を加えることができる。

【0033】硝酸系電解液を用いての電気化学的粗面化において印加される電圧は、1~50ボルトが好ましく、2~30ボルトが更に好ましい。電流密度は、10~100 A/dm²、20~80 A/dm²が更に好ましい。電気量は、100~10000 c/dm²、好ましくは200~5000 c/dm²、より好ましくは500~2000 c/dm²である。温度は、10~50 °Cが好ましく、15~45 °Cが更に好ましい。硝酸濃度は0.1~1重量%が好ましい。電解液には、必要に応じて硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、燐酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、蔥酸等を加えることができる。

【0034】電気化学的に粗面化された支持体は、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸またはアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が含まれ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が含まれる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。上記のアルカリの水溶液で浸漬処理を行った場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。第2の発明の第一段階と第二段階の電気化学的粗面化処理の間にこのような処理を行っても良い。

【0035】請求項7(及び13)に示す第3の発明と、請求項8(及び11並びに13)に示す第4の発明と、請求項9(及び12並びに13)に示す第5の発明と、請求項10(及び11と12並びに13)に示す第6の選択発明では、ピットの平均直径が600~1000 nmの範囲のものとされる。ピットの形成は硝酸系電解液を用いて電気化学的に粗面化される。

【0036】硝酸系電解液を用いての電気化学的粗面化において印加される電圧は、1~50ボルトが好ましく、2~30ボルトが更に好ましい。電流密度は、10

~100 A/dm²、20~80 A/dm²が更に好ましい。電気量は、100~10000 C/dm²、好ましくは200~5000 C/dm²、より好ましくは500~2000 C/dm²である。温度は、10~50℃が好ましく、15~45℃が更に好ましい。硝酸濃度は0.1~1重量%が好ましい。電解液には、必要に応じて硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、燐酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、蔥酸等を加えることができる。

【0037】粗面化処理の次に、陽極酸化処理を行い、続いて、封孔処理、親水化処理を行っても良い。即ち、表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならびにかかるものでも使用することができ、一般には硫酸、りん酸、蔥酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。これらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は1~70℃、電流密度1~60 A/dm²、電圧1~100 V、電解時間10秒~5分の範囲にあれば適当である。特に好ましい硫酸法は通常直流電流で処理が行われるが、交流を用いることも可能である。硫酸の濃度は5~30%で使用され、20~60℃の温度範囲で5~250秒間電解処理される。この電解液には、アルミニウムイオンが含まれている方が好ましい。さらにこのときの電流密度は1~20 A/dm²が好ましい。

【0038】本発明に好ましく用いられる支持体は、陽極酸化処理の後、封孔処理を施してもよい。封孔処理としては、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニ処理等が挙げられる。

【0039】更に本発明に好ましく用いられる支持体は、親水性下塗層を設けてもよい。親水性下塗層としては、米国特許第3,181,461号明細書に記載のアルカリ金属珪酸塩、米国特許第1,860,426号明細書に記載の親水性セルロース、特開昭60-149491号公報、同63-165183号公報に記載のアミノ酸及びその塩、特開昭60-232998号公報に記載の水酸基を有するアミン類及びその塩、特開昭62-19494号公報に記載の燐酸塩、特開昭59-101651号公報に記載のスルホ基を有するモノマー単位を含む高分子化合物等が挙げられる。

【0040】更に、感光性平版印刷版を重ねたときの感光層への擦れ傷を防ぐために、また、現像時、現像液中のアルミニウム成分の溶出を防ぐために、特開昭50-151136号、同57-63293号、同60-73538号、同61-67863号、特開平6-35174号等に記載されている、支持体裏面に保護層を設け

る処理を行うことができる。

【0041】本発明の凹部の長さ、幅、深さ、あるいはピットの直径は、撮影倍率200~10000倍で撮影した電子顕微鏡写真を用いて測定することができる。次に、上記表面処理された支持体上に、感光性組成物を含む感光層を塗布することにより本発明に好ましく用いられる感光性平版印刷版が得られる。この感光層中に用いられる感光性物質としては特に限定されるものではなく、通常、感光性平版印刷版に用いられている種々のものを用いることができる。以下、この点について説明する。

【0042】(感光層)上記本発明の表面処理された支持体上に感光性組成物からなる感光層を塗布することにより本発明の感光性平版印刷版が得られる。この感光層中に用いられる感光性物質は、ポジ型感光性平版印刷版を得ようとする場合、o-キノンジアジド化合物であれば特に限定されるものではなく、通常、例えば下記のような各種のものが使用される。

【0043】(o-キノンジアジド化合物を含む感光性組成物)使用されるo-キノンジアジド化合物を含む感光性組成物においては、o-キノンジアジド化合物とアルカリ可溶性樹脂を併用する。o-キノンジアジド化合物としては、例えばo-ナフトキノンジアジドスルホン酸と、フェノール類及びアルデヒドまたはケトンの重縮合樹脂とのエステル化合物が挙げられる。

【0044】前記フェノール類としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3,5-キシレノール、カルバクロール、チモール等の一価フェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等の二価フェノール、ピロガロール、フロログルシン等の三価フェノール等が挙げられる。前記アルデヒドとしてはホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、フラフラール等が挙げられる。これらのうち好ましいものはホルムアルデヒド及びベンズアルデヒドである。前記ケトンとしてはアセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0045】前記重縮合樹脂の具体的な例としては、フェノール、ホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾール、ホルムアルデヒド樹脂、m-、p-混合クレゾール、ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシン、ベンズアルデヒド樹脂、ピロガロール、アセトン樹脂等が挙げられる。前記o-ナフトキノンジアジド化合物のフェノール類のOH基に対するo-ナフトキノンジアジドスルホン酸の縮合率(OH基1個に対する反応率)は、15~80%が好ましく、より好ましいのは20~45%である。

【0046】更に本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物としては特開昭58-43451号公報に記載のある以下の化合物も使用できる。即ち、例えば1,2-ベンズオキノンジアジドスルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、1,2-ベンズオキノンジアジドスルホン酸アミド、1,2-ナフト

キノンジアジドスルホン酸アミドなどの公知の1, 2-キノンジアジド化合物、更に具体的にはジェイ・コサル (J. Kosar) 著「ライト-センシティブ・システムズ」(Light-Sensitive Systems) 第339~352頁(1965年)、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社(ニューヨーク) やダブリュ・エス・ディ・フォレスト (W. S. De Forest) 著「フォトレジスト」(Photoresist) 第50巻(1975年)、マックローヒル (Mc Graw Hill) 社(ニューヨーク) に記載されている1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸フェニルエステル、1, 2, 1', 2'-ジ-(ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル)-ジヒドロキシビフェニル、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-(N-エチル-M-β-ナフチル)-スルホンアミド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸シクロヘキシリエステル、1-(1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル)-3, 5-ジメチルビラゾール、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン-4'-ヒドロキシジフェニル-4'-アゾ-β-ナフトール-エステル、N, N-ジ-(1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル)-アニリン、2'--(1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルオキシ)-1-ヒドロキシ-アントラキノン、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン-2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンエステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンエステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4, 4'-ジアミノベンゾフェノン1モルとの縮合物、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4, 4'-ジヒドロキシ-1, 1'-ジフェニルスルホン1モルとの縮合物、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド1モルとブルプロガリン1モルとの縮合物、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-(N-ジヒドロアビエチル)-スルホンアミド等の1, 2-キノンジアジド化合物を例示することができる。また、特公昭37-1953号、同37-3627号、同37-13109号、同40-26126号、同40-3801号、同45-5604号、同45-27345号、同51-13013号、特開昭48-96575号、同48-63802号、同48-63803号各公報に記載された1, 2-キノンジアジド化合物も挙げることができる。

【0047】上記o-キノンジアジド化合物のうち、1, 2-ベンゾキノンジアジドスルホニルクロリド又は1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニルクロリドをピロガロール・アセトン縮合樹脂又は2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと反応させて得られるo-キノンジアジドエステル化合物が特に好ましい。本発明に用

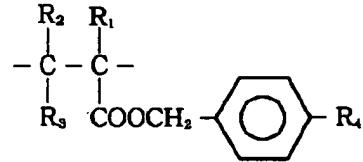
いられるo-キノンジアジド化合物としては上記化合物を各々単独で用いてもよいし、2種以上組合せて用いてもよい。o-キノンジアジド化合物の感光性組成物中に占める割合は、5~60重量%が好ましく、特に好ましいのは、10~50重量%である。

【0048】特に請求項7に示す第3の発明と請求項10に示す第6の選択発明においては、感光性組成物中には、上記o-キノンジアジド化合物の他に下記一般式【I】で表される構造単位を含む重合体(以下、第3及び第6の発明の重合体という)を含有している。尚、第6の選択発明においては、更に他に後述する包接化合物と紫外線吸収染料をも含有している。

(第3及び第6の発明の重合体)

【0049】

【化5】
一般式【I】



式中、R₁~R₄は水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。

【0050】第3及び第6の発明の重合体は、一般式【I】で示される構造単位より選ばれた少なくとも1つの構造単位を含む重合体であればいずれでもよく、具体的には、重合体に一般式【I】で示される構造単位を導入するモノマーとしては、例えば、ベンジルメタクリレート、ベンジルアクリレートが挙げられる。

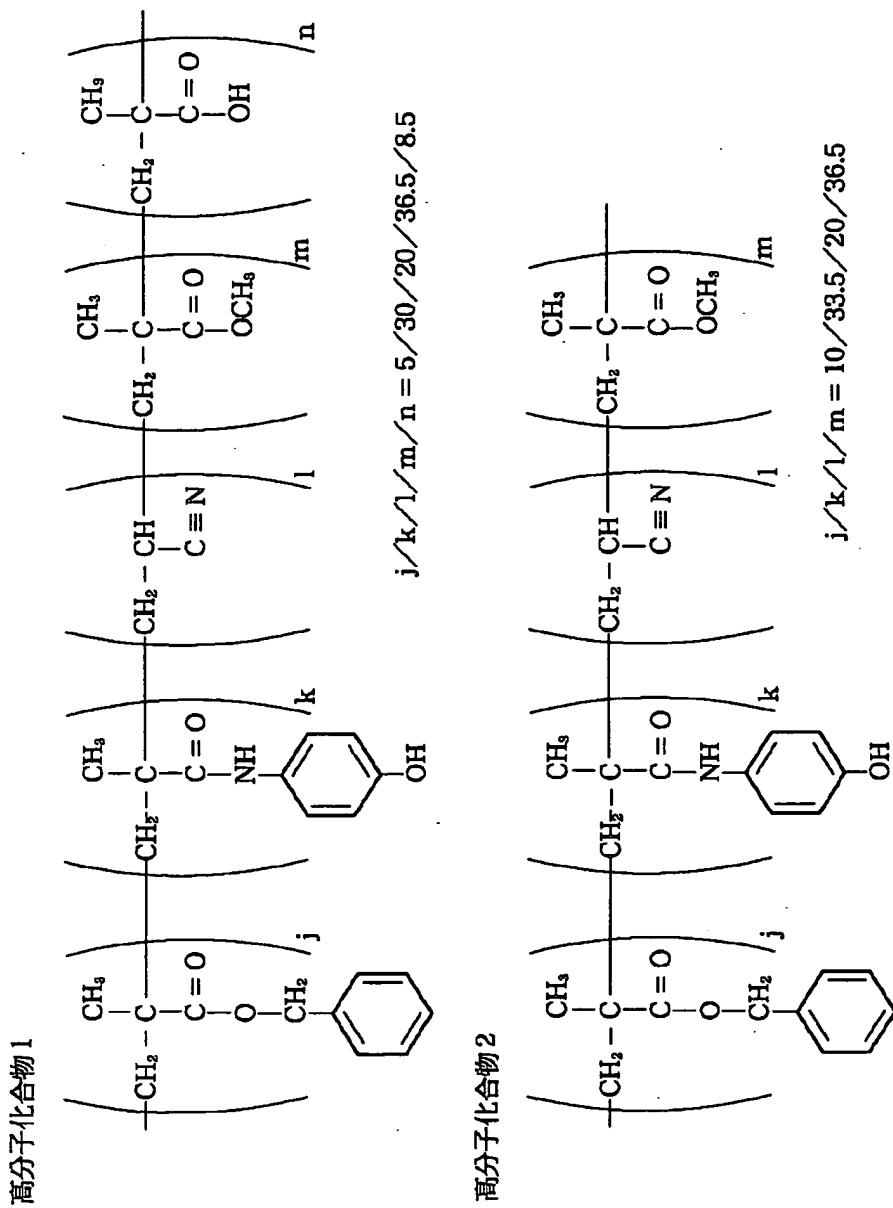
【0051】第3及び第6の発明の重合体は、これらモノマーと他のビニル系のモノマーとを共重合させることによって得ることができる。上記他のビニル系のモノマーの例としては、(a) 脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート、(b) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等のα, β-不飽和カルボン酸、(c) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリルサン-2-クロロエチル、グリジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等の(置換)アルキルアクリレート、(d) メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、グリジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等の(置換)アルキルメタクリレート、(e) アクリルアミド、メタクリルアミド、

N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド類、(f)エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類、(g)ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、(h)スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類、(i)メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類、(j)エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類、(k)N-ビニルビロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルビリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、(l)芳香族性水酸基を有するビニル単量体、具体的には、o, m, p-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド、o, m, p-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、o, m, p-ヒドロキシフェニルマレイミド等、が挙げられる。

【0052】更に、第3及び第6の発明の重合体は、上記モノマーと共重合し得る他のモノマーを共重合させてもよい。第3及び第6の発明の重合体としては、上記(l)に挙げた芳香族性水酸基を有するビニル単量体、特に、フェノール性水酸基を有するビニル単量体を用いて共重合させて得られた分子内にフェノール性水酸基を有する重合体が好ましい。第3及び第6の発明の重合体の好ましい分子量は、20,000~200,000であり、より好ましくは20,000~130,000である。また第3及び第6の発明の重合体中には一般式【I】で示される構造単位が3~40モル%含まれるのが好ましく、更に、5~20モル%含まれるのがより好ましい。第3及び第6の発明の重合体はアルカリ可溶性であるものが好ましい。ここで、アルカリ可溶性とは、アルカリ水に可溶性であるものを指すばかりでなく、アルカリ水中において膨潤性を有するものも含まれる。以下に第3及び第6の発明の重合体の具体例を挙げる。

【0053】

【化6】



第3及び第6の発明の発明の重合体には、他の重合体をブレンドしてもよい。

【0054】また、特に請求項8に示す第4の発明と、請求項10に示す第6の選択発明においては、感光性組成物中には、上記o-キノンジアジド化合物の他に包接化合物を含有している。尚、第6の選択発明においては、更に他に前記第3及び第6の発明の発明の重合体と後述する紫外線吸収染料をも含有している。

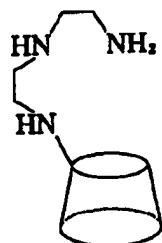
【0055】(包接化合物) 本発明で使用することができる包接化合物は、化学種を取り込む(包接する)ことができる化合物であれば特に限定されないが、組成物の調製に用いる溶剤に可溶な有機系化合物が好ましい。そのような有機系化合物の例としては、例えば、「ホスト

ゲストケミストリー」(平岡道夫ら著、講談社1984年、東京)などの成書や「テトラヘドロンレポート」(No. 226 (1987) P5725 A. Coll et al.)、「化学工業4月号」((1991) P278 新海ら)、「化学工業4月号((1991) P288 平岡ら)等に示されているものが挙げられる。

【0056】本発明において好ましく使用することができる包接化合物としては、例えば、環状D-グルカン類、シクロファン類、中性ポリリガンド、環状ポリアニオン、環状ポリカチオン、環状ペプチド、スフェランド(SPHERANDS)、キャビタンド(CAVITANDS)およびそれらの非環状類縁体が挙げられる。これらの中でも、環状D-グルカン類およびその非環状類

録体、シクロファン類、中性ポリリガンドが更に好ましい。

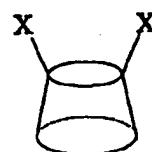
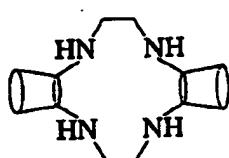
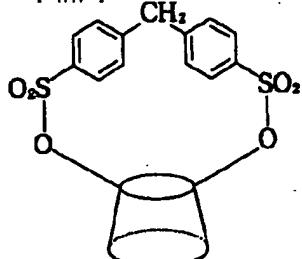
【0057】環状D-グルカン類およびその非環状類録体としては、例えば、 α -D-グルコピラノースがグリコキシド結合によって連なった化合物として挙げられる。該化合物としては、デンプン、アミロース、アミロベクトン等のD-グルコピラノース基により構成される糖質類、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、D-グルコピラノース



基の重合度が9以上のシクロデキストリン等のシクロデキストリンおよびSO₃⁻基、C₆H₄CH₂基、C₆H₄SO₃⁻基、NHCH₂CH₂NH基、NHCH₂CH₂NH₂基、CH₂NH基、SC₆H₄基、N₃基、NH₂基、NET₂基、SC(NH₂)₂基、SH基、SCH₂CH₂NH₂基、イミダゾール基、エチレンジアミン基等の置換基を導入した下記式

【0058】

【化7】



ここで、XはC₆H₅、N₃、NH₂、N(C₂H₅)₂、SC(NH₂)₂、SH、SCH₂CH₂NH₂またはCH₂-N(=C)N=C=N-であり、

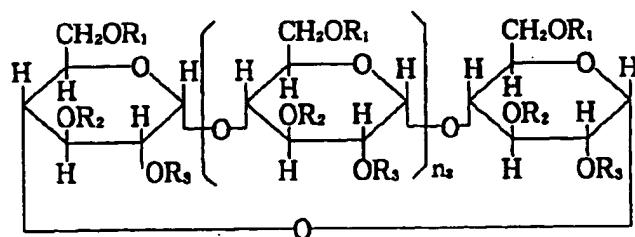
はシクロデキストリンを表す。

で表されるD-グルカン類の修飾物が挙げられる。また、下記一般式【II】および一般式【III】で表されるシクロデキストリン誘導体および分岐シクロデキストリン式【IV】

トリン、シクロデキストリンポリマー等も挙げられる。

【0059】

【化8】



【0060】一般式【II】において、R₁～R₃は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子、アル

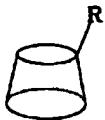
キル基または置換アルキル基を表す。特にR₁～R₃が水素原子あるいはヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロ

ビル基であるものが好ましく、1分子中の置換アルキル基の含有率が15%~50%であるものが更に好ましい。n₁は4~10の正の整数を表す。

【0061】

【化9】

一般式 [III]



【0062】一般式[III]において、Rは、水素原子、-R²-CO₂H、-R²-SO₃H、-R²-NH₂または-N-(R³)₂、(R³は、炭素数1~5の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を表し、R³は、炭素数1~5の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表す。

【0063】なお、シクロデキストリンの製造例は「Journal of the American Chemical Society」第71巻第354頁1949年、「Chemical Berichte」第90巻第2561頁1949年、第90巻第2561頁1957年に記載されているが、勿論これらに限定されるものではない。

【0064】本発明に用いられる分岐シクロデキストリンとは、公知のシクロデキストリンにグルコース、マルトース、セロビオース、ラクトース、ショ糖、ガラクトース、グルコサミン等の単糖類や2糖類等の水溶性物質を分岐付かないし結合させたものであり、好ましくは、シクロデキストリンにマルトースを結合させたマルシリシクロデキストリン(マルトースの結合分子数は1分子、2分子、3分子等いずれでもよい)やシクロデキストリンにグルコースを結合させたグルコシリシクロデキストリン(グルコースの結合分子数は1分子、2分子、3分子等いずれでもよい)が挙げられる。

【0065】これら分岐シクロデキストリンの具体的な合成方法は、例えば、澱粉化学、第33巻、第2号、119~126頁(1986)、同127~132頁(1986)、澱粉化学、第30巻、第2号、231~239頁(1983)等に記載されており、これら公知の方法を参照して合成可能であり、例えば、マルシリシクロデキストリンは、シクロデキストリンとマルトースを原料とし、イソアミラーゼやブルラナーゼ等の酵素を利用してシクロデキストリンにマルトースを結合させる方法で製造できる。グルコシリシクロデキストリンも同様の方法で製造できる。

【0066】本発明において、好ましく用いられる分岐シクロデキストリンとしては、以下に示す具体的な例示化合物を挙げることができる。

【例示化合物】

D-1 マルトースが1分子結合したα-シクロデキス

トリン

D-2 マルトースが1分子結合したβ-シクロデキストリン

D-3 マルトースが1分子結合したγ-シクロデキストリン

D-4 マルトースが2分子結合したα-シクロデキストリン

D-5 マルトースが2分子結合したβ-シクロデキストリン

D-6 マルトースが2分子結合したγ-シクロデキストリン

D-7 マルトースが3分子結合したα-シクロデキストリン

D-8 マルトースが3分子結合したβ-シクロデキストリン

D-9 マルトースが3分子結合したγ-シクロデキストリン

D-10 グルコースが1分子結合したα-シクロデキストリン

D-11 グルコースが1分子結合したβ-シクロデキストリン

D-12 グルコースが1分子結合したγ-シクロデキストリン

D-13 グルコースが2分子結合したα-シクロデキストリン

D-14 グルコースが2分子結合したβ-シクロデキストリン

D-15 グルコースが2分子結合したγ-シクロデキストリン

D-16 グルコースが3分子結合したα-シクロデキストリン

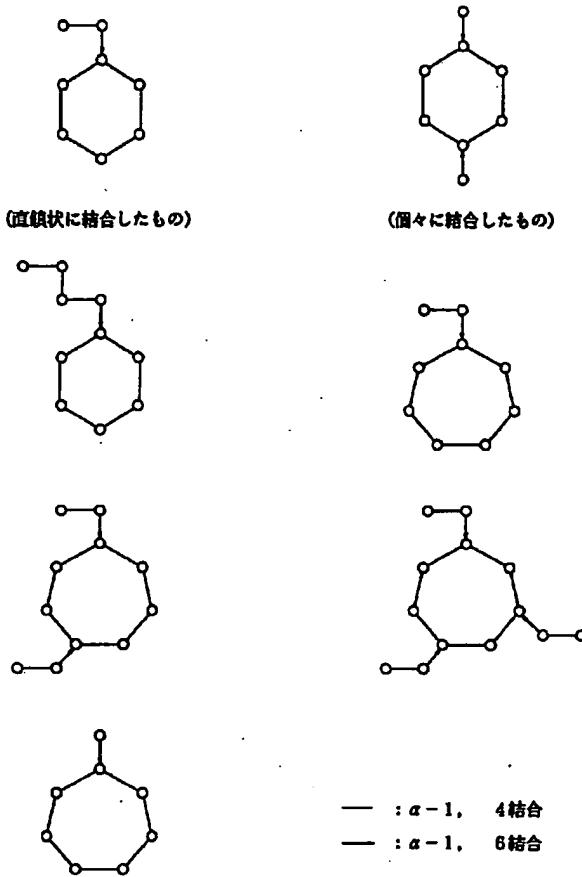
D-17 グルコースが3分子結合したβ-シクロデキストリン

D-18 グルコースが3分子結合したγ-シクロデキストリン

【0067】これら分岐シクロデキストリンの構造については、HPLC、NMR、TLC(薄層クロマトグラフィー)、INEPT法(Insensitive nuclear enhanced by polarization transfer)等の測定法で種々検討されてきているが、現在の化学技術をもってしてもまだ確定されておらず推定構造の段階にある。しかしながら、各単糖類又は2糖類等がシクロデキストリンに結合していることは上記測定法で誤りのないことである。この故に、本発明においては、単糖類や2糖類の多分子がシクロデキストリンに結合している際には、例えば、下図に示すようにシクロデキストリンの各ぶどう糖に個々に結合している場合や、1つのぶどう糖に直鎖状に結合しているものの両方を包含するものである。

【0068】

【化10】



【0069】これら分岐シクロデキストリンにおいて、既存のシクロデキストリンの環構造はそのまま保持されているので、既存のシクロデキストリンと同様な包接作用を示し、かつ、水溶性の高いマルトースないしグルコースが付加し、水への溶解性が飛躍的に向上しているのが特徴である。

【0070】本発明に用いられる分岐シクロデキストリンは市販品としての入手も可能であり、例えば、マルトシルシクロデキストリンは塩水港精糖社製イソエリート

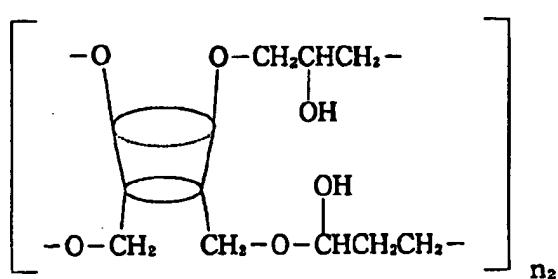
(登録商標)として市販されている。

【0071】次に、本発明に用いられるシクロデキストリンポリマーについて説明する。

【0072】本発明に用いられるシクロデキストリンポリマーとしては、下記一般式[IV]で表されるものが好ましい。

【0073】

【化11】



【0074】本発明に用いられるシクロデキストリンポリマーは、シクロデキストリンを、例えば、エピクロル

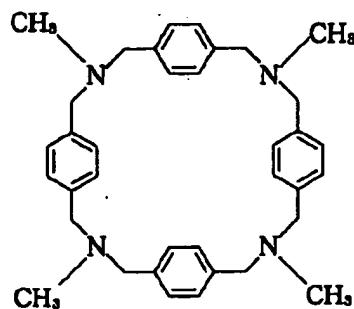
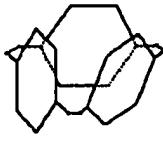
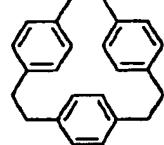
ヒドリンにより架橋高分子化して製造できる。

【0075】前記シクロデキストリンポリマーは、その

水溶性すなわち水に対する溶解度が、25°Cで水100ミリリットルに対し20g以上あることが好ましく、そのためには上記一般式[IV]における重合度n_zを3～4とすればよく、この値が小さい程シクロデキストリンポリマー自身の水溶性および前記物質の可溶化効果が高い。

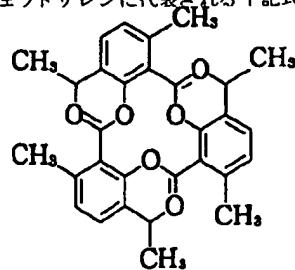
[0076] これらシクロデキストリンは、例えば、特開昭61-97025号公報やドイツ特許第3,544,842号明細書等に記載された一般的な方法で合成できる。該シクロデキストリンポリマーについても、前記の如くシクロデキストリンポリマーの包接化合物として使用してもよい。

[0077] シクロファン類とは、芳香環が種々の結合によりつながった構造を有する環状化合物であって、多くの化合物が知られており、シクロファン類としては、



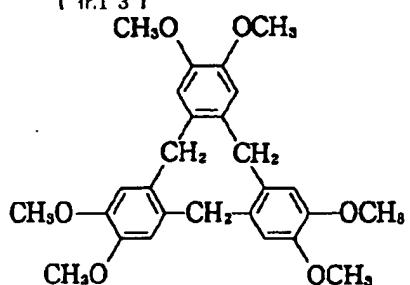
ここで、 は -CH₂CH₂- を表す。

で表されるバラシクロファン類、トリ-*o*-テイモタイド、シクロトリヴェラトリレンに代表される下記式



[0080]

[化13]



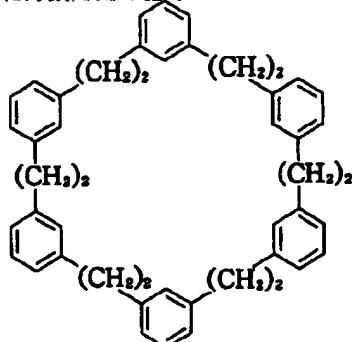
これら公知の化合物を挙げることができる。

[0078] 芳香環を結ぶ結合しては、例えば、単結合、-(CR₁R₂)、-結合、-O(CR₁R₂)、O-結合、-NH(CR₁R₂)、NH-結合、-(CR₁R₂)、NR₃(CR₁R₂)、-結合、-(CR₁R₂)、N⁺R₃R₄(CR₁R₂)、-結合、-(CR₁R₂)、S⁺R₃(CR₁R₂)、-結合、-CO、-結合、-CONR-結合(ここで、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅およびR₆は、同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、m、pおよびqは、同一でも異なっていてもよく、1～4の整数を示す。)等が挙げられる。該化合物としては、例えば、下記式

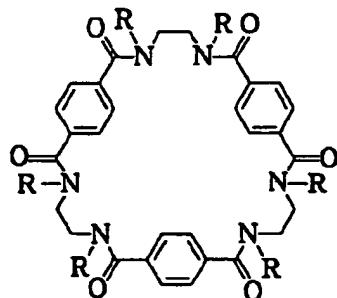
[0079]

[化12]

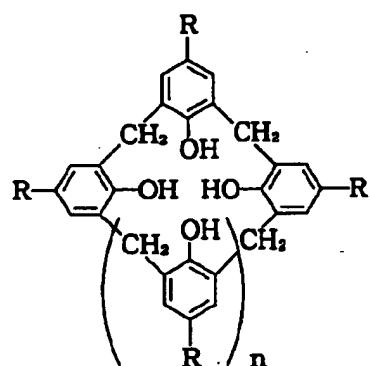
で表されるオルトシクロファン類、メタシクロファン類、カリックスアレン、レゾルシノールーアルデヒド環状オリゴマー等に代表される下記式



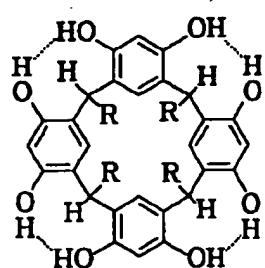
【0081】
【化14】



ここで、RはCH2C6H5である。



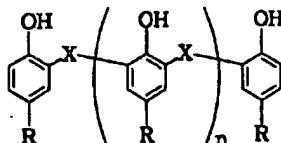
ここで、RはCl、CH3、t-C4H9、C6H5、CO2C6H5またはi-C3H7であり、nは4、5、6、7または8である。



ここで、RはCH3またはC6H5である。

で表されるメタシクロファン類、あるいは下記式
【0082】

【化15】



ここで、XはCH₂、-S-または単結合であり、

RはCH₃またはt-C₄H₉であり、

nは1~10の整数である。

で表されるバラ置換フェノール類非環状オリゴマーが挙げられる。

【0083】中性ポリリガンドとしては、クラウン化合物、クリプタンド、環状ポリアミンおよびそれらの非環状類縁体が挙げられる。該化合物は、金属イオンを有効に取り込むことが知られているが、カチオン性有機分子も有効に取り込むことができる。

【0084】その他の包接化合物として、尿素、チオ尿素、デオキシコール酸、ジニトロジフェニル、ヒドロキノン、o-トリチモチド、オキシフラン、ジシアノアシミンニッケル、ジオキシトリフェニルメタン、トリフェニルメタン、メチルナフタリン、スピロクロマン、ペルヒドロトリフェニレン、粘度鉛物、グラファイト、ゼオライト（ホーリーサイト、チャバサイト、モルデナイト、レピナイト、モンモリロナイト、ハロサイト等）、セルロース、アミロース、タンパク質等が挙げられる。

【0085】これらの包接化合物は、単体として添加してもよいが、包接化合物自身あるいは分子を取り込んだ包接化合物の溶剤への溶解性、その他の添加剤との相溶性を良好にするために包接能を有する置換基をポリマーにペンドント置換基として懸垂させたポリマーと一緒に添加してもよい。

【0086】該ポリマーは、例えば、特開平3-221501号公報、特開平3-221502号公報、特開平3-221503号公報、特開平3-221504号公報、特開平3-221505号公報に開示されているような方法を用いて容易に得ることができる。

【0087】上記包接化合物の内、環状及び非環状D-グルカン類、シクロファン類、および非環状シクロファン類縁体が好ましい。更に具体的には、シクロデキストリン、カリックスアレン、レゾルシノール-アルデヒド環状オリゴマー、バラ置換フェノール類非環状オリゴマーが好ましい。

【0088】又、最も好ましいものとして、シクロデキストリン及びその誘導体が挙げられ、この内、 β -シクロデキストリン及びその誘導体が更に好ましい。

【0089】これらの包接化合物の感光性組成物に占める割合は0.01~10重量%が好ましく、0.1~5重量%がより好ましい。

【0090】また、特に請求項9に示す第5の発明と、

請求項10に示す第6の選択発明においては、感光性組成物中には、上記o-キノンジアジド化合物の他に紫外線吸収染料を含有している。尚、第6の選択発明においては、更に他に前記第3及び第6の発明の発明の重合体と前記包接化合物をも含有している。

【0091】（紫外線吸収染料）本発明で使用することができる紫外線吸収染料は、300~600nmの光に光学的に不活性であり、かつ吸収波長が420~520nmの間に吸光度0.1以上、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.3以上の吸収極大が存在し、かつ該吸収極大の最大値が吸収波長400nmにおける吸光度の値の2倍以上、好ましくは2.5倍以上、より好ましくは3倍以上である。尚、光学的に不活性とは、光により構造等が何ら変化しないことをいう。

【0092】このような化合物としては、三菱化成社製ダイアレジン・ブリリアント・イエロー-6G、ダイアレジン・イエロー-3G、ダイアレジン・イエロー-F、ダイアレジン・レッドZ、ダイアレジン・イエロー-H2G、ダイアレジン・イエロー-HG、ダイアレジン・イエロー-HC、ダイアレジン・イエロー-HL、ダイアレジン・オレンジHS、ダイアレジン・オレンジG、ダイアレジン・レッドGG、ダイアレジン・イエロー-GR、ダイアレジン・レッドS、ダイアレジン・レッドHS、ダイアレジン・レッドA、ダイアレジン・レッドH、ダイアシッド・ライド・イエロー-2G、日本化薬社製カヤセット・イエロー-K-RL、カヤセット・イエロー-K-CL、カヤセット・イエロー-E-G、カヤセット・イエロー-E-AR、カヤセット・イエロー-A-G、カヤセット・イエロー-GN、カヤセット・イエロー-2G、カヤセット・イエロー-SF-G、カヤセット・オレンジK-RL、カヤセット・オレンジG、カヤセット・オレンジA-N、カヤセット・オレンジSF-R、カヤセット・フラビンFN、カヤセット・フラビンFG、カヤセット・レッドK-BL、Kayacryl Golden Yellow GL-ED等の黄色又はオレンジ色の染料が挙げられる。

【0093】上記紫外線吸収染料は、感光性組成物中に0.1~10重量%、更に0.5~5重量%含有されることが好ましい。又、上記範囲内であれば二種以上を組み合わせて用いることもできる。

【0094】（ジアゾ化合物）一方、ネガ型感光性平版

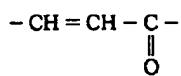
印刷版を得ようとする場合、公知のジアゾ化合物を含む感光性組成物を用いればよい。この感光性組成物中のジアゾ化合物は、例えば、好ましくは芳香族ジアゾニウム塩とホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの縮合物で代表されるジアゾ樹脂である。特に好ましくは、p-ジアゾフェニルアミンとホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの縮合物の塩、例えばヘキサフルオロホウ酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩と前記縮合物との反応生成物であるジアゾ樹脂無機塩や、米国特許第3,300,309号明細書中に記載されているような、前記縮合物とスルホン酸類との反応生成物であるジアゾ樹脂有機塩等が挙げられる。さらにジアゾ樹脂は、好ましくは結合剤と共に使用される。かかる結合剤としては種々の高分子化合物を使用することができるが、好ましくは特開昭54-98613号公報に記載されているような芳香族性水酸基を有する単量体、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-, m-, またはp-ヒドロキシスチレン、o-, m-, またはp-ヒドロキシフェニルメタクリレート等と他の単量体との共重合体、米国特許第4,123,276号明細書中に記載されているようなヒドロキシエチルアクリレート単位またはヒドロキシエチルメタクリレート単位を主な繰り返し単位として含むポリマー、シェラック、ロジン等の天然樹脂、ポリビニルアルコール、米国特許第3,751,257号明細書中に記載されているような線状ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコールのフタレート化樹脂、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから縮合されたエポキシ樹脂、酢酸セルロース、セルロースアセテートフタレート等のセルロール誘導体が含まれる。

【0095】上記の他にも次のような感光性組成物を用いてよい。

1) 光架橋系感光性樹脂組成物

光架橋系感光性樹脂組成物中の感光成分は、分子中に不飽和二重結合を有する感光性樹脂からなるもので、例えば米国特許第3,030,208号明細書、同3,435,237号明細書及び同3,622,320号明細書等に記載されている如き、重合体主鎖中に感光基として

【0096】



を含む感光性樹脂、及び重合体の側鎖に感光基を有するポリビニルシンナメート等が挙げられる。

【0097】2) 光重合系感光性樹脂組成物

付加重合性不飽和化合物を含む光重合成性組成物であつ

て、二重結合を有する単量体、または二重結合を有する単量体と高分子バインダーとからなり、このような組成物の代表的なものは、例えば米国特許第2,760,863号明細書及び同2,791,504号明細書、特開昭59-42684号、特公平6-76444号、特開平5-85562号等に記載されている。

【0098】一例を挙げるとメタクリル酸メチルを含む組成物、メタクリル酸メチル及びポリメチルメタクリレートを含む組成物、メタクリル酸メチル、ポリメチルメタクリレート及びポリエチレングリコールメタクリレートモノマーを含む組成物、メタクリル酸メチル、アルキッド樹脂とポリエチレングリコールジメタクリレートモノマーを含む組成物等の光重合性組成物が用いられる。この光重合系感光性樹脂組成物には、この技術分野で通常知られている光重合開始剤(例えばベンゾインメチルエーテル等のベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、アントラキノン誘導体、アクリドン誘導体等)が添加される。

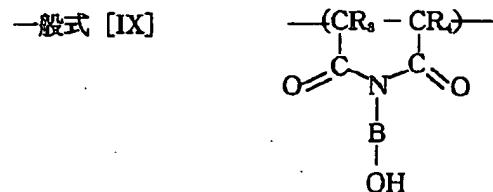
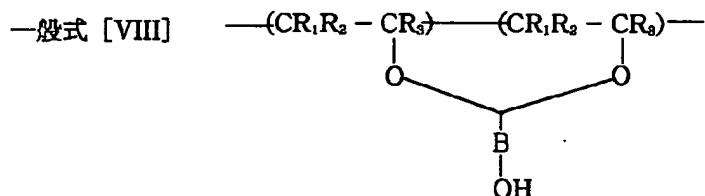
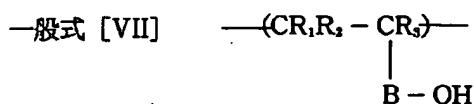
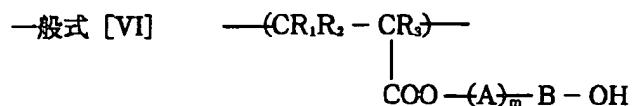
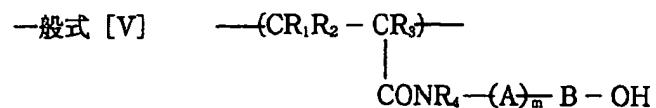
【0099】(アルカリ可溶性樹脂)アルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂、フェノール性水酸基を有するビニル系重合体、特開昭55-57841号公報に記載されている多価フェノールとアルデヒド又はケトンとの縮合樹脂等が挙げられる。本発明に使用されるノボラック樹脂としては、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-57841号公報に記載されているようなフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重合体樹脂、特開昭55-127553号公報に記載されているようなp-置換フェノールとフェノールもしくは、クレゾールとホルムアルデヒドとの共重合体樹脂等が挙げられる。

【0100】前記ノボラック樹脂の分子量(ポリスチレン標準)は、好ましくは数平均分子量Mnが3.00×10²～7.50×10³、重量平均分子量Mwが1.00×10³～3.00×10⁴、より好ましくはMnが5.00×10²～4.00×10³、Mwが3.00×10³～2.00×10⁴である。上記ノボラック樹脂は単独で用いてよいし、2種以上組合せて用いてよい。

【0101】上記ノボラック樹脂の感光性組成物中に占める割合は5～95重量%が好ましい。又、本発明に好ましく用いられるフェノール性水酸基を有するビニル系重合体としては、該フェノール性水酸基を有する単位を分子構造中に有する重合体であり、下記一般式[V]～[IX]の少なくとも1つの構造単位を含む重合体が好ましい。

【0102】

【化17】



〔0103〕〔式中、R₁ および R₂ はそれぞれ水素原
子、アルキル基又はカルボキシル基、好ましくは水素原
子を表わす。R₃ は水素原子、ハロゲン原子又はアルキ
ル基を表わし、好ましくは水素原子又はメチル基、エチ
ル基等のアルキル基を表わす。R₄ は水素原子、アルキ
ル基、アリール基又はアラルキル基を表わし、好ましく
は水素原子を表わす。A は窒素原子又は酸素原子と芳香
族炭素原子とを連絡する、置換基を有していてもよいア
ルキレン基を表わし、m₁ は 0 ~ 10 の整数を表わし、B
は置換基を有していてもよいフェニレン基又は置換基を
有してもよいナフチレン基を表わす。〕

【0104】本発明に用いられる重合体としては共重合体型の構造を有するものが好ましく、前記一般式[V]～一般式[IX]でそれぞれ示される構造単位と組合せて用いることができる単量体単位としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブチレン等のエチレン系不飽和オフィレン類、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -クロロスチレン等のスチレン類、例えばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸類、例えばイタコン、マレイン酸、無水マレイン酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸類、

例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸エチル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類、例えばアクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、例えばアクリルアミド等のアミド類、例えばアクリルアニド、 α -クロロアクリルアニド、 α -ニトロアクリルアニド、 α -メトキシアクリルアニド等のアニド類、例えば酢酸ビニル、プロピアン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル類、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、 β -クロロエチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、ビニリデンクロライド、ビニリデンシアナイト、例えば1-メチル-1-メトキシエチレン、1,1-ジメトキシエチレン、1,2-ジメトキシエチレン、1,1-ジメトキカルボニルエチレン、1-メチル-1-ニトロエチレン等のエチレン誘導体類、例えばN-ビニルビロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビ

ニルビロリデン、N-ビニルビロリドン等のN-ビニル系单量体がある。これらのビニル系单量体は、不饱和二重結合が開裂した構造で高分子化合物中に存在する。

【0105】上記の单量体のうち脂肪族モノカルボン酸のエステル類、ニトリル類が本発明の目的に対して優れた性能を示し、好ましい。これらの单量体は、本発明に用いられる重合体中にブロックまたはランダムのいずれかの状態で結合していくてもよい。

【0106】本発明に用いられるビニル系重合体の感光性組成物中に占める割合は0.5～70重量%であることが好ましい。ビニル系重合体は、上記重合体を単独で用いてもよいし、又2種以上組合せて用いてもよい。又、他の高分子化合物等と組合せて用いることもできる。

【0107】(有機酸・無機酸・酸無水物) 本発明の感光性組成物には、有機酸・無機酸・酸無水物が含有されてもよい。本発明に使用される酸としては、例えば特開昭60-88942号、特願昭63-293107号に記載の有機酸と、日本化学会編「化学便覧新版」(丸善出版) 第92～158頁に記載の無機酸が挙げられる。有機酸の例としては、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メチレンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼルスルホン酸、m-ベンゼンジスルホン酸等のスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、ベンジルスルフィン酸、メタンスルフィン酸等のスルフィン酸、フェニルホスホン酸、メチルホスホン酸、クロルメチルホスホン酸等のホスホン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ベンタノン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸等の脂肪族モノカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸、安息香酸、o-、m-、p-ヒドロキシ安息香酸、o-、m-、p-メトキシ安息香酸、o-、m-、p-メチル安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、フロログリシンカルボン酸、没食子酸、3,5-ジメチル安息香酸等の芳香族モノカルボン酸が挙げられる。また、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イタコン酸、リンゴ酸等の飽和または、不飽和脂肪族ジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、1,1-シクロブタジカルボン酸、1,1-シクロベンタジカルボン酸、1,3-シクロベンタジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸等を挙げることができる。

【0108】上記有機酸の内、より好ましいものは、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メチレンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼルスルホン酸、m-ベンゼンジスルホン酸等を挙げることができる。

酸等のスルホン酸、またはcis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、シリンガ酸等がある。無機酸の例としては、硝酸、硫酸、塩酸、ケイ酸、リン酸等が挙げられ、さらに好ましくは、硫酸、リン酸である。

【0109】酸無水物を用いる場合の、酸無水物の種類も任意であり、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等、脂肪族・芳香族モノカルボン酸から誘導されるもの、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸等、脂肪族・芳香族ジカルボン酸から誘導されるもの等を挙げることができる。好ましい酸無水物は、無水グルタル酸、無水フタル酸である。これらの化合物は、単独あるいは2種以上混合して使用できる。これらの酸の含有量は、全感光性組成物の全固形分に対して、一般的に0.05～5重量%であって、好ましくは、0.1～3重量%の範囲である。

【0110】(界面活性剤) 本発明の感光性組成物は界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤としては、両性界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、フッ素系界面活性剤等を挙げることができる。上記両性界面活性剤としては、ラウリルジメチルアミノキサイド、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチル、イミダゾリニウムベタイン等がある。

【0111】アニオン界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルリシン酸エステル等がある。

【0112】カチオン界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルベタイン等がある。ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド等がある。

【0113】フッ素系界面活性剤としては、フルオロ脂肪族基を含むアクリレートまたはメタアクリレートおよび(ポリオキシアルキレン)アクリレートまたは(ポリオキシアルキレン)メタアクリレートの共重合体等がある。これらの化合物は、単独あるいは2種以上混合して使用することができる。特に好ましくはFC-430(住友3M(株)製)フッ素系ポリエチレングリコール#2000(関東化学(株)製)である。感光性組成物中に占める割合は、0.01～10重量%であること

が好ましく、さらには好ましくは0.01~5重量%で使用される。

【0114】(プリントアウト材料)感光性組成物には、露光により可視画像を形成させるプリントアウト材料を添加することができる。プリントアウト材料は露光により酸もしくは遊離基を生成する化合物と相互作用することによってその色調を変える有機染料よりなるもので、露光により酸もしくは遊離基を生成する化合物としては、例えば特開昭50-36209号公報に記載のo-ナフチノンジアジド-4-スルホン酸ハログニド、特開昭53-36223号公報に記載されているo-ナフチノンジアジド-4-スルホン酸クロライドと電子吸引性置換基を有するフェノール類、またはアニリン酸とのエステル化合物またはアミド化合物、特開昭55-77742号公報、特開昭57-148784号公報等に記載のハロメチルビニルオキサジアゾール化合物及びジアゾニウム塩等が挙げられる。

【0115】(露光により酸または遊離基を生成する化合物)本発明の感光性組成物に用いることができる、露光により酸または遊離基を生成する化合物としては、例えば、ハロメチルオキサジアゾール化合物、ハロメチル-s-トリアジン化合物等が用いられる。

【0116】ハロメチルオキサジアゾール化合物とは、オキサジアゾール類にハロメチル基、好ましくはトリクロロメチル基を有する化合物である。これらの化合物は公知であり、例えば特公昭57-6096号公報、同61-51788号公報、特公平1-28369号公報、特開昭60-138539号公報、同60-177340号公報、同60-241049号公報等に記載されている。

【0117】また、ハロメチル-s-トリアジン化合物とは、s-トリアジン環に1以上のハロメチル基、好ましくはトリクロロメチル基を有する化合物である。本発明の感光性組成物中における前記露光により酸又は遊離基を生成する化合物の添加量は、0.01~30重量%が好ましく、より好ましくは、0.1~10重量%であり、特に好ましくは、0.2~3重量%である。これらの化合物は、単独あるいは2種以上混合して使用できる。

【0118】(色素)本発明の感光性組成物には、さらに色素を用いることができる。該色素は、露光による可視画像(露光可視画像)と現像後の可視画像を得ることを目的として使用される。

【0119】該色素としては、フリーラジカルまたは酸と反応して色調を変化するものが好ましく使用できる。ここに「色調が変化する」とは、無色から有色の色調への変化、有色から無色あるいは異なる有色の色調への変化のいずれをも包含する。好ましい色素は酸と塩を形成して色調を変化するものである。例えば、ピクトリアピュアブルーB.O.H(保土谷化学社製)、オイルブルー#

603(オリエント化学工業社製)、パテントピュアブルー(住友三国化学社製)、クリスタルバイオレット、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルバイオレット、メチルグリーン、エリスロシンB、ペイシックフクシン、マラカイトグリーン、オイルレッド、m-クレゾールパープル、ローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミナフトキノン、シアノ-p-ジエチルアミノフェニルアセトアリド等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系またはアントラキノン系の色素が有色から無色あるいは異なる有色の色調へ変化する変色剤の例として挙げられる。

【0120】一方、無色から有色に変化する変色剤としては、ロイコ色素及び、例えばトリフェニルアミン、ジフェニルアミン、o-クロロアニリン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、p,p'-ビス(ジメチルアミノ)ジフェニルアミン、1,2-ジアニリノエチレン、p,p',p"-トリス(ジメチルアミノ)トリフェニルメタン、p,p',p"-ビス(ジメチルアミノ)ジフェニルメチルイミン、p,p',p"-トリアミノ-o-メチルトリフェニルメタン、p,p'-ビス(ジメチルアミノ)ジフェニルメチルイミン、p,p',p"-トリアミノナフチルメタン、p,p',p"-トリアミノトリフェニルメタンに代表される第1級または第2級アリールアミン系色素が挙げられる。上記の変色剤の感光性組成物中に占める割合は、0.01~10重量%であることが好ましく、更に好ましくは0.02~5重量%で使用される。これらの化合物は、単独あるいは2種以上混合して使用できる。尚、特に好ましい色素は、ピクトリアピュアブルーB.O.H、オイルブルー#603である。

【0121】(感脂化剤)画像部の感脂性を向上させるための感脂化剤(例えば、特開昭55-527号公報記載のスチレン-無水マレイン酸共重合体のアルコールによるハーフエステル化物、p-t-ブチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂、あるいはこれらとo-キノンジアジド化合物との部分エステル化物、フッ素系界面活性剤、p-ヒドロキシスチレンの50%脂肪酸エステル等)、等が好ましく用いられる。これらの添加剤の添加量はその使用対象、目的によって異なるが、一般には全固形分に対して、0.01~30重量%である。

【0122】(溶媒)本発明に用いられる感光性組成物を溶解する際に使用し得る溶媒としては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、i-ブロパノール、n-ブタノール、n-ベンタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコール類、アリルアルコール、ベンジルアルコール、アニソール、フェネトール、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の

炭化水素類、ジアセトンアルコール、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、3-エトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-3-エチル-1-1ペンタノール-4-エトキシ-1-ペンタノール、5-メトキシ-1-ヘキサノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルベンチルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルブチルケトン、ジブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、γ-ブチロラクトン、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ペンタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-3-ペンタノン、6-ヒドロキシ-2-ヘキサン、3-メチル-3-ヒドロキシ-2-ペンタノン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、エチレングリコールアルキルエーテル類およびそのアセテート(MC、EC、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、MCアセテート、ECアセテート)、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類およびそのアセテート(ジエチレングリコールモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノ-ブロピルエーテル、モノブチルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類(DMDG、DEDG、DBDG、MEDG)、トリエチレングリコールアルキルエーテル類(モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル等)、プロピレングリコールアルキルエーテル類およびそのアセテート(モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、n-ブロピルエーテル、モノブチルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、モノメチルエーテルアセテート、モノエチルエーテルアセテート等)、ジプロピレングリコールアルキルエーテル類(モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、n-ブロピルエーテル、モノブチルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル)、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、酪酸エチル等のカルボン酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、乳酸メチル、乳酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、炭酸ブロピレン等が挙げられる。これらの溶媒は、単独あるいは2種以上混合して使用できる。

【0123】また、請求項7~12に示す第3~第5の発明及び第6の選択発明においては、感光性組成物を溶解する溶剤(上記溶媒)中に、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルエチルケトン、乳酸メチル、ジエチルカルピトールより選ばれた少なくとも一つを含有することが好ましい。

【0124】(被覆層)本発明に係る感光性平版印刷版は、上記感光層上に皮膜形成能を有する水不溶性で有機溶媒可溶性の高分子化合物から成る被覆層を形成することができる。上記のようにして設けられた感光層の表面には、真空焼き枠を用いた密着露光の際の真空引きの時間を短縮し、且つ焼き泡を防ぐため、マット層を設けることが好ましい。具体的には、特開昭50-125805号、特公昭57-6582号、同61-28986号の各公報に記載されているようなマット層を設ける方法、特公昭62-62337号公報に記載されているような固体粉末を熟融着させる方法等が挙げられる。

【0125】(マット剤)マット層の目的は密着露光における画像フィルムと感光性平版印刷版との真空密着性を改良することにより、真空引き時間を短縮し、さらに密着不良による露光時の微小網点のつぶれを防止することである。マット層の塗布方法としては、特開昭55-12974号に記載されているパウダリングされた固体粉末を熟融着する方法、特開昭58-182636号に記載されているポリマー含有水をスプレーし乾燥させる方法等があり、どの方法でもよいが、マット層自体がアルカリ現像液に溶解するか、あるいはこれにより除去可能な物が望ましい。

【0126】(塗布)感光性組成物や被覆層又はマット層を支持体表面に塗布する際に用いる塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等が用いられる。

【0127】(露光)こうして得られた感光性平版印刷版の使用に際しては、従来から常用されている方法を適用することができ、例えば線画像、網点画像などを有する透明原画を感光面に密着して露光し、次いでこれを適当な現像液を用いて非画像部の感光性層を除去することによりレリーフ像が得られる。露光に好適な光源としては、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯などが使用される。

【0128】(処理)本発明において、感光性平版印刷版の処理(現像)に用いられる現像液、現像補充液は何れもアルカリ金属珪酸塩を含むものである。アルカリ金属珪酸塩のアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが含まれるが、このうちカリウムが最も好ましい。

【0129】現像の際、感光性平版印刷版の現像処理量に合わせて、適当に現像補充液が補充されることが好ま

しい。好ましい現像液、現像補充液は、 $[SiO_2]/[M]$ (式中、 $[SiO_2]$ は SiO_2 のモル濃度を示し、 $[M]$ はアルカリ金属のモル濃度を示す) が 0.5 ~ 2.0、特に 0.15 ~ 1.0 であり、 SiO_2 濃度が総重量に対して 0.5 ~ 5.0 重量% であるアルカリ金属珪酸塩の水溶液である。また、特に好ましくは、現像液の $[SiO_2]/[M]$ が 0.25 ~ 0.75 であり、 SiO_2 濃度が 1.0 ~ 4.0 重量%、現像補充液の $[SiO_2]/[M]$ が 0.15 ~ 0.5 であり、 SiO_2 濃度が 1.0 ~ 3.0 重量% である。

【0130】上記現像液、現像補充液には、水溶性又はアルカリ可溶性の有機および無機の還元剤を含有させることができる。有機の還元剤としては、例えば、ハイドロキノン、メトール、メトキシキノン等のフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジン等のアミン化合物を挙げることができ、無機の還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム等の亜硫酸塩、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素カリウム、亜リン酸二水素ナトリウム、亜リン酸二水素カリウム等の亜リン酸塩、ヒドラジン、チオ硫酸ナトリウム、亜ジチオ酸ナトリウム等を挙げができる。これら水溶性又はアルカリ可溶性還元剤は、現像液、現像補充液に 0.05 ~ 1.0 重量% を含有させることができる。

【0131】また、現像液、現像補充液には、有機酸カルボン酸を含有させることができる。これら有機酸カルボン酸には、炭素原子数 6 ~ 20 の脂肪族カルボン酸、およびベンゼン環またはナフタレン環にカルボキシル基が置換した芳香族カルボン酸が含まれる。

【0132】脂肪族カルボン酸としては、炭素数 6 ~ 20 のアルカン酸が好ましく、具体的な例としては、カプロン酸、エナンチル酸、カブリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミスチリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等が挙げられ、特に好ましくは、炭素数 6 ~ 12 のアルカン酸である。また、脂肪族カルボン酸は、炭素鎖中に二重結合を有する脂肪酸であっても、枝分れした炭素鎖を有する脂肪酸であってもよい。上記脂肪族カルボン酸はナトリウムやカリウムの塩またはアンモニウム塩として用いてよい。

【0133】芳香族カルボン酸の具体的な化合物としては、安息香酸、o-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、o-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-

-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸等が挙げられる。上記芳香族カルボン酸はナトリウムやカリウムの塩またはアンモニウム塩として用いてよい。脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸の含有量は少なくとも 0.1 ~ 3.0 重量% を含有させることができる。

【0134】また、現像剤、現像補充剤には、各種アニオン型、ノニオン型、カチオン型の各界面活性剤および有機溶媒を含有させることができる。更に、現像液、現像補充液には、公知の添加物を添加することができる。

【0135】

【実施例】以下に実施例を挙げて、第1の発明を具体的に説明する。

実施例 1-1

厚さ 0.3 mm のアルミニウム板 (材質 1050、調質 H16) を、85°C に保たれた 10% 水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、1 分間脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂したアルミニウム板を、25°C に保たれた 10% 硫酸水溶液中に 1 分間浸漬し、デスマット処理した後、水洗した。次いでこのアルミニウム板に、平均粒径 10 μm の Al_2O_3 粒子を水に容積比で 10 部になるように混合し攪拌機にて均一に分散させた分散液を、口径が直径 2 mm の 60 個のノズルより圧力 6 kg/cm² で射出し、アルミニウム板表面に対して 100 mm の距離から 30 度の角度で衝突させた。その後、70°C に保たれた 10% 水酸化ナトリウム水溶液中で 10 秒間浸漬し、次いで 25°C に保たれた 10% 硫酸水溶液中に 10 秒間浸漬し、デスマット処理した後、水洗した。次いでこのアルミニウム板を、1.0% の硝酸水溶液中ににおいて、温度 30°C、電流密度 80 A/dm² の条件で交流電流により 30 秒間電解粗面化した。その後、70°C に保たれた 10% 水酸化ナトリウム水溶液中で 10 秒間浸漬し、次いで 25°C に保たれた 10% 硫酸水溶液中に 10 秒間浸漬し、デスマット処理した後、水洗した。次いで、20% 硫酸水溶液中で、温度 35°C、電流密度 3 A/dm² の条件で 1 分間陽極酸化処理を行った。その後、80°C に保たれた 0.1% 酢酸アンモニウム水溶液中に 30 秒間浸漬し封孔処理を行い、80°C で 5 分間乾燥してアルミニウム支持体 1-1 を得た。

【0136】得られたアルミニウム支持体 1-1 の表面を、常法により電子顕微鏡にて倍率 200 倍で撮影観察したところ、凹部は長さ 3.2 ~ 4.0 μm、幅 8 ~ 10 μm、間隔 1.50 ~ 1.80 μm で約 4.0×10^3 個/cm² 有することが確認された。倍率 3500 倍で撮影観察したところ深さ 4 ~ 5 μm であることが確認された。

【0137】次に、下記組成の感光性組成物塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、80°C で 2 分間乾燥し、感光性平版印刷版を得た。このとき、感光性組成物塗布液は乾燥重量として 2.0 g/m^2 となるようにした。

【0138】

ノボラック樹脂(フェノール/m-クレゾール/p-クレゾールのモル比が10/54/36でMwが4000)	6.70 g
ピロガロールアセトン樹脂(Mw:3000)とo-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドとの縮合物(エステル化率30%)	1.50 g
ポリエチレングリコール#2000	0.20 g
ピクトリアピュアブルーBOH(保土谷化学(株)製)	0.08 g
2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシスチリル)-s-トリアジン	0.15 g
フッ素系界面活性剤FC-430(住友3M(株)製)	0.03 g
cis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸	0.02 g
メチルセロソルブ	100 ml

得られた感光性平版印刷版を、光源として4 kWメタルハライドランプを使用し、8 mW/cm²で60秒間照射することにより露光した。この露光済みの感光性平版印刷版を、市販されている現像液(SDR-1、コニカ(株)製、6倍に希釈、現像時間20秒、現像温度27℃)で現像した。このようにして得られた平版印刷版について、印刷を行ったところ表1に示した結果が得られた。

【0139】実施例1-2

Al₂O₃粒子の分散液をノズルより3 kg/cm²で射出、衝突させた以外は実施例1-1と同様にしてアルミニウム支持体1-2を得た。得られたアルミニウム支持体1-2の表面を、常法により電子顕微鏡にて倍率200倍で撮影観察したところ、凹部は長さ31~35μm、幅8~10μm、間隔150~180μmで約4.0×10³個/cm²有することが確認された。倍率3500倍で撮影観察したところ深さ2~2.5μmであることが確認された。実施例1-1と同様にして感光性組成物を塗布し、露光、現像を行い印刷を行った。

【0140】実施例1-3

電解粗面化を、0.1%の塩酸水溶液中において、温度30℃、電流密度100A/dm²の条件で交流電流により60秒間行った以外は実施例1-1と同様にしてアルミニウム支持体1-3を得た。得られたアルミニウム支持体1-3の表面を、常法により電子顕微鏡にて倍率200倍で撮影観察したところ、凹部は長さ32~40μm、幅8~10μm、間隔150~180μmで約4.0×10³個/cm²有することが確認された。倍率3500倍で撮影観察したところ深さ4~5μmであることが確認された。実施例1-1と同様にして感光性組成物を塗布し、露光、現像を行い印刷を行った。

【0141】比較例1-1

平均粒径20μmのAl₂O₃粒子を水に容積比で20部になるように混合し攪拌機にて均一に分散させた分散液を、口径が直径2mmの60個のノズルより圧力10kg/cm²で射出し、アルミニウム板表面に対して100mmの距離から30℃の角度で衝突させた以外は実施例1と同様にしてアルミニウム支持体1-4を得た。得られたアルミニウム支持体1-4の表面を、常法によ

り電子顕微鏡にて倍率200倍で撮影観察したところ、凹部は長さ55~60μm、幅18~20μm、間隔50~80μmで約20.0×10³個/cm²有することが確認された。倍率3500倍で撮影観察したところ深さ8~10μmであることが確認された。実施例1-1と同様にして感光性組成物を塗布し、露光、現像を行い印刷を行った。

【0142】比較例1-2

平均粒径4μmのAl₂O₃粒子を水に容積比で8部になるように混合し攪拌機にて均一に分散させた分散液を、口径が直径2mmの60個のノズルより圧力3kg/cm²で射出し、アルミニウム板表面に対して100mmの距離から30℃の角度で衝突させた以外は実施例1-1と同様にしてアルミニウム支持体1-5を得た。得られたアルミニウム支持体1-5の表面を、常法により電子顕微鏡にて倍率200倍で撮影観察したところ、凹部は長さ15~20μm、幅3~4μm、間隔300~400μmで約1.0×10³個/cm²有することが確認された。倍率3500倍で撮影観察したところ深さ2~2.5μmであることが確認された。実施例1-1と同様にして感光性組成物を塗布し、露光、現像を行い印刷を行った。

【0143】次に実施例を挙げて、第2の発明を具体的に説明する。

実施例2-1

厚さ0.3mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を、85℃に保たれた10%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、1分間脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂したアルミニウム板を、25℃に保たれた10%硫酸水溶液中に1分間浸漬し、デスマット処理した後、水洗した。次いでこのアルミニウム板を、1.0%の塩酸水溶液中において、温度30℃、電流密度100A/dm²の条件で交流電流により60秒間電解粗面化した。その後、70℃に保たれた10%水酸化ナトリウム水溶液中に10秒間浸漬し、次いで25℃に保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、デスマット処理した後、水洗した。次いでこのアルミニウム板を、0.5%の硝酸水溶液中において、温度30℃、電流密度50A/dm²の条件で交流電流により30秒間電解

粗面化した。その後70℃に保たれた10%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間浸漬し、次いで25℃に保たれた10%硝酸水溶液中に10秒間浸漬し、デスマット処理した後、水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、温度35℃、電流密度3A/dm²の条件で1分間陽極酸化処理を行った。その後、80℃に保たれた0.1%の酢酸アンモニウム水溶液中に30秒間浸漬し封孔処理を行い、80℃で5分間乾燥してアルミニウム支持体2-1を得た。

【0144】得られたアルミニウム支持体2-1の表面を、常法により電子顕微鏡にて倍率1000倍で撮影観察したところ、第一次ピットの直径は6~10μmであることが確認された。倍率10000倍で撮影観察したところ、第二次ピットの直径は800~1000nmであることが確認された。実施例1-1と同様にして感光性組成物を塗布し、露光、現像を行い印刷を行った。

【0145】比較例2-1

硝酸水溶液中の電解粗面化、およびその次に行われる水酸化ナトリウム水溶液処理、硫酸水溶液処理を行わなかった以外は実施例2-1と同様にしてアルミニウム支持体2-2を得た。得られたアルミニウム支持体2-2の表面を、常法により電子顕微鏡にて倍率1000倍で撮影観察したところ、ピットの直径は6~10μmであることが確認された。倍率10000倍で撮影観察したところ、ピットは確認できなかった。実施例1-1と同様にして感光性組成物を塗布し、露光、現像を行い印刷を行った。

【0146】比較例2-2

支持体	長さ(μm)	幅(μm)	深さ(μm)	凹部		電解粗面化 水溶液
				個数(個/cm ²)	面積(μm ²)	
実施例1-1	1-1	32~40	8~10	4~5	4×10 ⁴	硝酸
実施例1-2	1-2	31~35	8~10	2~2.5	4×10 ⁴	硝酸
実施例1-3	1-3	32~40	8~10	4~5	4×10 ⁴	塩酸
比較例1-1	1-4	55~60	18~20	8~10	20×10 ⁴	硝酸
比較例1-2	1-5	15~20	3~4	2~2.5	1×10 ⁵	硝酸

【0149】

支持体	全面汚し 回復性 (枚)	微点状汚れ 発生個数 (100cm ²)	【表2】			
			初期性 (枚数)	ドットゲイン (%)	K値	
実施例1-1	1-1	10	0	50,000	23.5	1.01
実施例1-2	1-2	10	10	45,000	23.5	1.01
実施例1-3	1-3	10	0	45,000	24.0	0.98
比較例1-1	1-4	20	100	40,000	25.5	0.95
比較例1-2	1-5	15	200	30,000	26.0	0.93

【0150】

【表3】

塩酸水溶液中の電解粗面化、およびその次に行われる水酸化ナトリウム水溶液処理、硫酸水溶液処理を行わなかった以外は実施例2-1と同様にしてアルミニウム支持体2-3を得た。得られたアルミニウム支持体2-3の表面を、常法により電子顕微鏡にて倍率1000倍で撮影観察したところ、ピットは確認できなかった。倍率10000倍で撮影観察したところ、ピットの直径は800~1000nmであることが確認された。実施例1-1と同様にして感光性組成物を塗布し、露光、現像を行い印刷を行った。

【0147】比較例2-3

塩酸水溶液中の電解粗面化を、6.0%の塩酸水溶液中において、温度60℃、電流密度300A/dm²の条件で交流電流により70秒間行い、硝酸水溶液中の粗面化を、2.0%の硝酸水溶液中において、温度60℃、電流密度200A/dm²の条件で交流電流により60秒間行った以外は実施例2-1と同様にしてアルミニウム支持体2-4を得た。得られたアルミニウム支持体2-4の表面を、常法により電子顕微鏡にて倍率1000倍で撮影観察したところ、第一次ピットの直径は13~15μmであることが確認された。倍率10000倍で撮影観察したところ、第二次ピットの直径は1300~1700nmであることが確認された。実施例1-1と同様にして感光性組成物を塗布し、露光、現像を行い印刷を行った。

【0148】

【表1】

	支持体	1次ピット (μm)	2次ピット (μm)	全面汚し 回復性 (枚)	微点状 汚れ 発生個数 (100cm^2)	耐刷性 (枚数)	ドットゲイン (%)	K値
実施例2-1	2-1	6~10	800~1000	10	0	50,000	23.5	1.01
比較例2-1	2-2	6~10	なし	10	10	20,000	25.5	0.95
比較例2-2	2-3	なし	800~1000	10	200	15,000	24.0	0.98
比較例2-3	2-4	13~15	1300~ 1700	10	100	40,000	25.0	0.97

【0151】(評価方法)

・耐刷性の評価

得られた平版印刷版を、印刷機(三菱重工業(株)製D A I Y A 1 F - 1)にかけコート紙、湿し水(東京インキ(株)製エッチ液SG-51 濃度1.5%)、インキ(東洋インキ製造(株)製ハイプラスM紅)を使用して印刷を行い、印刷物の画像部にインキ着肉不良が現れるか非画像部にインキが付着するまで印刷を行いその時の印刷枚数を求め、耐刷性を評価した。

【0152】・全面汚し回復性

同様の印刷条件で、全面にインキをつけて汚した後印刷を開始し、きれいで完全な画像が得られる枚数を評価した。

【0153】・微点状の汚れ

同様の印刷条件で、5000枚刷った時点でいったん印刷機を停止し、1時間放置した後、印刷を開始し、発生した微点状の汚れを100cm²内の個数で評価した。

【0154】・ドットゲイン

同様の印刷条件で、画像部の濃度を1.6にして印刷を

(ネガ型感光性組成物塗布液)

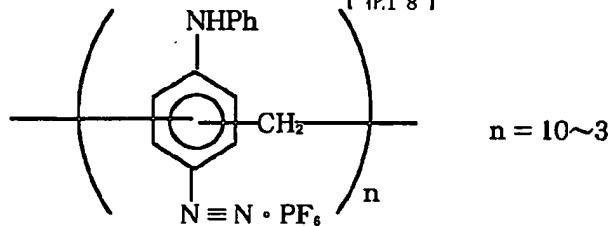
共重合体(p-ヒドロキシフェニルメタクリアミド/アクリルニトリル/エチルアクリレート/メタクリル酸=10/25/57/8 Mw=60000)

5.0g

ジアゾ樹脂(下記に示す)

0.5g

【0158】



ジュリマーAC-10L(日本純薬(株)製)

0.05g

ピクトリアピュアブルーBOH(保土谷化学(株)製) 0.1g

メチルセロソルブ

100.0ml

次に実施例を挙げて、第3の発明を具体的に説明する。

実施例3-1

厚さ0.3mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を、85℃に保たれた10%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、1分間脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂したアルミニウム板を、25℃に保たれた10%硫酸水溶液中に1分間浸漬し、デスマット処理し

行ったときの、印刷物上のスクリーン線数1501in⁻¹の50%網点の面積を測定し、印刷版上の50%網点の面積からのゲイン量を評価した。面積の測定はマクベス濃度計で行った。

【0155】・K値

同様の印刷条件で、画像部の濃度を1.6にして印刷を行ったときの、印刷物上のスクリーン線数1501in⁻¹の80%網点の濃度を測定し、以下の式を用いて評価した。濃度の測定はマクベス濃度計で行った。

$$K\text{ 値} = (\text{画像部濃度} - 80\% \text{ 網点濃度}) / \text{画像部濃度}$$

K値は大きいほど高濃度網点部の再現性がよい。

【0156】実施例1-4

実施例1-1におけるポジ型感光性組成物塗布液に代え下記のネガ型感光性組成物塗布液を用い、他は同様の実験を行った結果、実施例1-1と同様の効果が得られた。

【0157】

実施例1-1におけるポジ型感光性組成物塗布液を用い、他は同様の実験を行った結果、実施例1-1と同様の効果が得られた。

た。

度35°C、電流密度3A/dm²の条件で1分間陽極酸化処理を行った。その後、80°Cに保たれた0.1%の酢酸アンモニウム水溶液中に30秒間浸漬し封孔処理を行い、80°Cで5分間乾燥してアルミニウム支持体3-1を得た。

【0159】得られたアルミニウム支持体3-1の表面を、常法により電子顕微鏡にて倍率10000倍で撮影

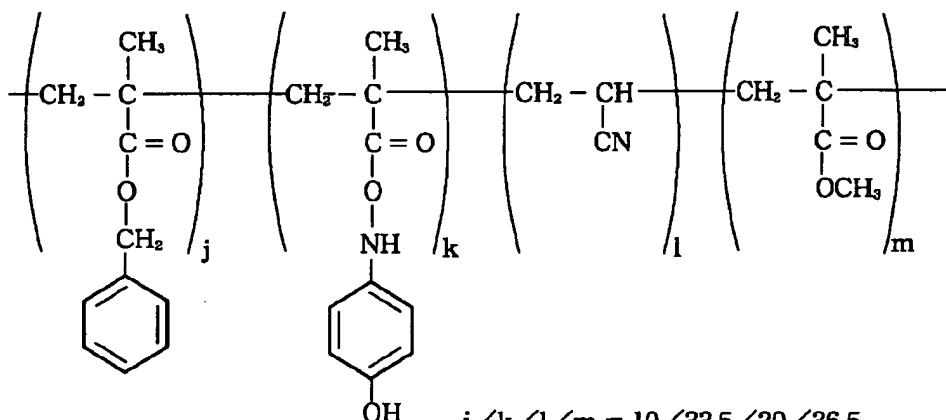
ノボラック樹脂(フェノール/m-クレゾール/p-クレゾールのモル比が10/54/36でMwが4000) 6.70g
 ピロガロールアセトン樹脂(Mw:3000)とo-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドとの縮合物(エステル化率30%) 1.50g
 ポリエチレングリコール#2000 0.20g
 ピクトリアピュアブル-BOH(保土谷化学(株)製) 0.08g
 2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシスチリル)-s-トリアジン 0.15g
 フッ素系界面活性剤FC-430(住友3M(株)製) 0.03g
 cis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸 0.20g
 高分子化合物3(下記参照) 0.20g
 メチルエチルケトン/プロピレングリコールモノメチルエーテル=3/7
 100ml

【0161】
高分子化合物3

観察したところ、ピットの平均直径は800nmであることが確認された。次に、下記組成の感光性組成物塗布液をワイエーバーを用いて塗布し、80°Cで2分間乾燥し、感光性平版印刷版を得た。このとき、感光性組成物塗布液は乾燥重量として2.0g/m²となるようになつた。

【0160】

【化19】



【0162】得られた感光性平版印刷版を、光源として4kwメタルハライドランプを使用し、8mW/cm²で60秒間照射することにより露光した。この露光済みの感光性平版印刷版を、市販されている現像液(SDR-1、コニカ(株)製、6倍に希釈、現像時間20秒、現像温度27°C)で現像した。このようにして得られた平版印刷版について、印刷を行つたところ表4に示した結果が得られた。

【0163】実施例3-2

実施例3-1の感光性組成物の溶剤メチルエチルケトン/プロピレングリコールモノメチルエーテルをメチルセロソルブに代えた以外は実施例3-1と同様にして感光

性平版印刷版を得た。実施例3-1と同様にして露光、現像を行い印刷を行つた。結果を表4に示す。

【0164】比較例3-1

実施例3-1の感光性組成物中の高分子化合物3を除いた以外は実施例3-1と同様にして感光性平版印刷版を得た。実施例3-1と同様にして露光、現像を行い印刷を行つた。結果を表4に示す。

【0165】比較例3-2

電解粗面化を2.2%の硝酸水溶液中において、温度60°C、電流密度200A/dm²の条件で交流電流により70秒間行った以外は実施例3-1と同様にして感光性平版印刷版を得た。得られたアルミニウム支持体の表

面を、常法により電子顕微鏡にて倍率10000倍で撮影観察したところ、ピットの平均直径は1700nmであることが確認された。実施例3-1と同様にして露光、現像を行い印刷を行った。結果を表4に示す。

【0166】比較例3-3

電解粗面化を2.2%の硝酸水溶液中において、温度6

0°C、電流密度200A/dm²の条件で交流電流によ

り70秒間行い、さらに感光性組成物中の高分子化合物3を除いた以外は実施例3-1と同様にして感光性平版印刷版を得た。実施例3-1と同様にして露光、現像を行い印刷を行った。結果を表4に示す。

【0167】

【表4】

	ピット 平均直径 (nm)	高分子 化合物 3	塗布溶剤	全面汚し 回復性 (枚)	耐刷性 (枚)	ドット ゲイン (%)	K値	感度 (秒)	
実施例3-1	800	含有	メタセクタノ ノボラックコ-DE/ナフタ-DE(7)	(3)	10	65,000	24.0	0.98	20
実施例3-2	800	含有	メタセクタノ		10	65,000	24.0	0.98	25
比較例3-1	800	なし	メタセクタノ ノボラックコ-DE/ナフタ-DE(7)	(3)	10	20,000	24.0	0.98	20
比較例3-2	1700	含有	メタセクタノ ノボラックコ-DE/ナフタ-DE(7)	(3)	10	35,000	25.5	0.95	30
比較例3-3	1700	なし	メタセクタノ ノボラックコ-DE/ナフタ-DE(7)	(3)	10	20,000	25.5	0.95	30

【0168】(評価方法)

・感度の評価

得られた平版印刷版に感度測定用ステップタブレット(イーストマンコダック社製No.2、濃度差0.15ずつで21段階のグレースケール)を密着して、光源として4kwメタルハライドランプを使用し、8mW/cm²で照射することにより露光した。この露光済の感光性平版印刷版を、市販されている現像液(SDR-1、コニカ(株)製、6倍に希釈、現像時間20秒、現像温度27°C)で現像した。上記ステップタブレットの3.0段が完全にクリアになる露光時間をもって感度とした。

【0169】次に実施例を挙げて、第4の発明を具体的に説明する。

実施例4-1

厚さ0.3mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を、85°Cに保たれた10%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、1分間脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂したアルミニウム板を、25°Cに保たれた10%硫酸水溶液中に1分間浸漬し、デスマット処理した後、水洗した。次いでこのアルミニウム板を、0.4

5%の硝酸水溶液中において、温度30°C、電流密度50A/dm²の条件で交流電流により30秒間電解粗面化した。その後70°Cに保たれた10%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間浸漬し、次いで25°Cに保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、デスマット処理した後、水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、温度35°C、電流密度3A/dm²の条件で1分間陽極酸化処理を行った。その後、80°Cに保たれた0.1%の酢酸アンモニウム水溶液中に30秒間浸漬し封孔処理を行い、80°Cで5分間乾燥してアルミニウム支持体4-1を得た。

【0170】得られたアルミニウム支持体4-1の表面を、常法により電子顕微鏡にて倍率10000倍で撮影観察したところ、ピットの平均直径は800nmであることが確認された。次に、下記組成の感光性組成物塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、80°Cで2分間乾燥し、感光性平版印刷版を得た。このとき、感光性組成物塗布液は乾燥重量として2.0g/m²となるようにした。

【0171】

ノボラック樹脂(フェノール/m-クレゾール/p-クレゾールのモル比が1.0/5.4/3.6でMwが4000) 6.70g
ピロガロールアセトン樹脂(Mw:3000)とo-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドとの縮合物(エステル化率30%) 1.50g
ポリエチレングリコール#2000 0.20g
ピクトリアピュアブルーBOH(保土谷化学(株)製) 0.08g
2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシスチリル)-s-トリアジン 0.15g
フッ素系界面活性剤FC-430(住友3M(株)製) 0.03g
cis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸 0.20g
ヒドロキシプロピル-β-シクロデキストリン 0.20g

メチルエチルケトン／プロピレンジコールモノメチルエーテル=3/7

100 ml

【0172】得られた感光性平版印刷版を、光源として4 kWメタルハライドランプを使用し、8 mW/cm²で60秒間照射することにより露光した。この露光済みの感光性平版印刷版を、市販されている現像液(SDR-1、コニカ(株)製、6倍に希釈、現像時間20秒、現像温度27°C)で現像した。このようにして得られた平版印刷版について、印刷を行ったところ表5に示した結果が得られた。

【0173】実施例4-2

実施例4-1の感光性組成物の溶剤メチルエチルケトン／プロピレンジコールモノメチルエーテルをメチルセロソルブに代えた以外は実施例4-1と同様にして感光性平版印刷版を得た。実施例4-1と同様にして露光、現像を行い印刷を行った。結果を表5に示す。

【0174】比較例4-1

実施例4-1の感光性組成物中のヒドロキシプロピル-

β-シクロデキストリンを除いた以外は実施例4-1と同様にして感光性平版印刷版を得た。実施例4-1と同様にして露光、現像を行い印刷を行った。結果を表5に示す。

【0175】比較例4-2

電解粗面化を2.2%の硝酸水溶液中において、温度60°C、電流密度200A/dm²の条件で交流電流により70秒間行った以外は実施例4-1と同様にして感光性平版印刷版を得た。得られたアルミニウム支持体の表面を、常法により電子顕微鏡にて倍率10000倍で撮影観察したところ、ピットの平均直径は1700nmであることが確認された。実施例4-1と同様にして露光、現像を行い印刷を行った。結果を表5に示す。

【0176】

【表5】

	ピット 平均直径 (nm)	ヒドロキ シプロピル -β-シクロ デキストリン	塗布溶剤	全面 汚し 回復性 (枚数)	耐削性 (枚数)	ドット ゲイン (%)	K値	現像 性	感度 (秒)
実施例 4-1	800	含有	メチルエチル ケトン /プロピレンジ コールモノメチ ルエーテル(7)	(3)	10	60,000	24.0	0.98	○ 15
実施例 4-2	800	含有	メチルエチル ケトン /プロピレンジ コールモノメチ ルエーテル(7)	(3)	10	60,000	24.0	0.98	○ 20
比較例 4-1	800	なし	メチルエチル ケトン /プロピレンジ コールモノメチ ルエーテル(7)	(3)	10	20,000	24.0	0.98	× 20
比較例 4-2	1700	含有	メチルエチル ケトン /プロピレンジ コールモノメチ ルエーテル(7)	(3)	10	30,000	25.5	0.95	○ 25

【0177】(評価方法)

・現像性の評価

露光済みの感光性平版印刷版を、市販されている現像液(SDR-1、コニカ(株)製)を標準希釈6倍のところ、10倍に希釈し、現像時間20秒、現像温度27°Cで現像した。露光された感光層が完全に現像除去されているか確認した。

判定基準

○: 完全に現像除去されている

×: 現像除去されていない

【0178】次に実施例を挙げて、第5の発明を具体的に説明する。

実施例5-1

厚さ0.3mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を、85°Cに保たれた10%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、1分間脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂したアルミニウム板を、25°Cに保たれた10%硫酸水溶液中に1分間浸漬し、デスマット処理した後、水洗した。次いでこのアルミニウム板を、0.45%の硝酸水溶液中において、温度30°C、電流密度5

0A/dm²の条件で交流電流により30秒間電解粗面化した。その後70°Cに保たれた10%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間浸漬し、次いで25°Cに保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、デスマット処理した後、水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、温度35°C、電流密度3A/dm²の条件で1分間陽極酸化処理を行った。その後、80°Cに保たれた0.1%の酢酸アンモニウム水溶液中に30秒間浸漬し封孔処理を行い、80°Cで5分間乾燥してアルミニウム支持体5-1を得た。

【0179】得られたアルミニウム支持体5-1の表面を、常法により電子顕微鏡にて倍率10000倍で撮影観察したところ、ピットの平均直径は800nmであることが確認された。次に、下記組成の感光性組成物塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、80°Cで2分間乾燥し、感光性平版印刷版を得た。このとき、感光性組成物塗布液は乾燥重量として2.0g/m²となるようにした。

【0180】

ノボラック樹脂(フェノール/m-クレゾール/p-クレゾールのモル比が1

0/54/36でMwが4000) 6.70g
 ピロガロールアセトン樹脂(Mw: 3000) と。-ナフトキノンジアジド-
 5-スルホニルクロリドとの縮合物(エステル化率30%) 1.50g
 ポリエチレングリコール#2000 0.20g
 ピクトリアピュアブルーBOH(保土谷化学(株) 製) 0.08g
 2, 4-ビス(トリクロロメチル) -6-(p-メトキシスチリル) -s-ト
 リアジン 0.15g
 フッ素系界面活性剤FC-430(住友3M(株) 製) 0.03g
 cis-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 0.20g
 カヤセット・イエローK-CL 0.10g
 メチルエチルケトン/プロピレングリコールモノメチルエーテル=3/7
 100ml

【0181】得られた感光性平版印刷版を、光源として4kWメタルハライドランプを使用し、8mW/cm²で60秒間照射することにより露光した。この露光済みの感光性平版印刷版を、市販されている現像液(SDR-1、コニカ(株) 製、6倍に希釈、現像時間20秒、現像温度27℃) で現像した。このようにして得られた平版印刷版について、印刷を行ったところ表6に示した結果が得られた。

【0182】実施例5-2

実施例5-1の感光性組成物の溶剤メチルエチルケトン/プロピレングリコールモノメチルエーテルをメチルセロソルブに代えた以外は実施例5-1と同様にして感光性平版印刷版を得た。実施例5-1と同様にして露光、現像を行い印刷を行った。結果を表6に示す。

【0183】比較例5-1

	ピット平均直径 (nm)	カヤセット・イエローK-CL	塗布溶剤	全面汚し回復性(%)	耐刷性(枚数)	ドットゲイン(%)	K値	感度(秒)	小点再現性		
									解像性面積率(μm)		
実施例5-1	800	含有	メチルエチルケトン/プロピレングリコールモノメチルエーテル(7)	(3)	10	40,000	24.0	0.98	20	8	48
実施例5-2	800	含有	メチルセロソルブ		10	40,000	24.0	0.98	25	10	46
比較例5-1	800	なし	メチルエチルケトン/プロピレングリコールモノメチルエーテル(7)	(3)	10	20,000	24.0	0.98	20	20	38
比較例5-2	1700	含有	メチルエチルケトン/プロピレングリコールモノメチルエーテル(7)	(3)	10	25,000	25.5	0.95	30	15	42

表6

実施例5-1の感光性組成物中のカヤセット・イエローK-CLを除いた以外は実施例5-1と同様にして感光性平版印刷版を得た。実施例5-1と同様にして露光、現像を行い印刷を行った。結果を表6に示す。

【0184】比較例5-2

電解粗面化を2.2%の硝酸水溶液中において、温度60℃、電流密度200A/dm²の条件で交流電流により70秒間行った以外は実施例5-1と同様にして感光性平版印刷版を得た。得られたアルミニウム支持体の表面を、常法により電子顕微鏡にて倍率10000倍で撮影観察したところ、ピットの平均直径は1700nmであることが確認された。実施例5-1と同様にして露光、現像を行い印刷を行った。結果を表6に示す。

【0185】

【0186】(評価方法)

・小点再現性の評価

得られた平版印刷版に感度測定用ステップタブレット(イーストマンコダック社製No. 2、濃度差0.15ずつで21段階のグレースケール) を密着して、光源として4kWメタルハライドランプを使用し、8mW/cm²で照射することにより露光した。この露光済みの感光性平版印刷版を、市販されている現像液(SDR-1、コニカ(株) 製、6倍に希釈、現像時間20秒、現像温度27℃) で現像した。上記ステップタブレットの50段が完全にクリアになる露光時間で現像したときのFOGRA再現性をもって解像性とした。またスクリーン

線数150Line/inchの50%網点の版上の面積を測定した。面積の測定はマクベス濃度計で行った。解像性は細線再現がより小さいμmになる程、また網点面積率は50%に近い程、小点再現性が良好である。

【0187】次に実施例を挙げて、第6の発明を具体的に説明する。

実施例6-1

実施例5-1の感光性組成物中に高分子化合物3(前記実施例3-1参照) を0.20gとヒドロキシプロピル-β-シクロデキストリンを0.20g加えた以外は実施例5-1と同様にして感光性平版印刷版を得た。実施例5-1と同様にして露光、現像を行い印刷を行った。

結果を表7に示す。

【0188】実施例6-2

実施例6-1の感光性組成物の溶剤メチルエチルケトン／プロピレングリコールモノメチルエーテルをメチルセルロソルブに代えた以外は実施例6-1と同様にして感光

性平版印刷版を得た。実施例6-1と同様にして露光、現像を行い印刷を行った。結果を表7に示す。

【0189】

【表7】

	ピット 平均 直 径 (nm)	塗布溶剤	全面汚 し 回復性	耐刻性 (枚数)	ドット ゲイン (%)	K 値	感度 (秒)	小点再現性 輝度性 (μm)	面粗率 (%)
実施例 6-1	800	メチルエチル ケトン ／プロピレングリコールモノメチルエーテル(7)	10	75,000	24.0	0.98	15	6	49
実施例 6-2	800	メチルエチル ケトン	10	75,000	24.0	0.98	20	8	48

【0190】

【発明の効果】本発明によれば、印刷時に水が入りやすく、水が絞れ、ドットゲインが良好であり、汚れにくく、且つ全面汚し回復性が良好であり、調子再現性が良好である平版印刷版用支持体及びその製造方法並びに感

光性平版印刷版を提供できる。さらに第4の発明によれば、前記効果に加えて現像性にも優れた感光性平版印刷版を提供できる。さらにまた第5及び第6の発明によれば、前記効果に加えて小点再現性にも優れた感光性平版印刷版を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 松原 真一

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
会社内